

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL MECÁNICA
PROYECTO FIN DE CARRERA

**Evolución Estructural del Poli (etileno-co-vinilacetato) bajo el
Efecto de la Presencia de Nanopartículas de TiO_2 y la
Temperatura**

TUTOR:

Francisco Javier González Benito

AUTOR:

Jorge Muñoz Pascualsanz

AGRADECIMIENTOS.

Llegados a este punto solo puedo dar las gracias a mi familia por ayudarme a llegar hasta aquí, ellos me han facilitado todo para hacerlo, me han apoyado en momentos difíciles que los ha habido y han compartido conmigo las alegrías. Sin vosotros esto no hubiese sido posible y por ello siempre os estaré agradecido. Mama sé que esto te hace especial ilusión a ti por eso te lo dedico.

En segundo lugar y por ello no menos importante a mi mujer que ha estado ahí desde el principio y ha vivido conmigo esta etapa de mi vida, también mencionar a mi hijo/a que viene de camino y va a ser muy especial para mí de aquí en adelante.

Y no olvidarme de mis grandes amigos o familia ya casi, Floren, Rubén, Carlos, Alberto, Toño, Javi, Sebas y Alex que han estado y seguirán estando conmigo, gracias a la universidad he conocido a algunos y ya solo por eso ha merecido la pena todo esto.

Por último, dar las gracias a mi tutor, Francisco Javier González Benito por haberme ofrecido la oportunidad de realizar este proyecto y haberme aguantado tanto, a Jorge Teno y Estela Prieto por su colaboración también, y al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química por haber puesto a mi disposición sus equipos e instalaciones pues ha permitido que pueda llevar a cabo este proyecto.

Muchas gracias de todo corazón.

INDICE

ÍNDICE.

AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE.....	7
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUCCION.....	16
REFERENCIAS.....	18
2. FUNDAMENTOS.....	21
2.1. DINAMICA MACROMOLECULAR.....	21
2.1.1. Introducción.....	21
2.1.2. Teorías de la transición vítrea.....	24
2.1.2.1. Teoría del volumen libre.....	24
2.1.2.2. Teorías cinéticas.....	27
2.1.2.3. Teorías termodinámicas.....	28
2.1.3. Factores que influyen en la transición vítrea.....	29
2.1.3.1. Efecto de la presión.....	30
2.1.3.2. Estructura química.....	30
2.1.3.3. Copolimerización.....	31
2.1.3.4 Mezcla de polímeros.....	31
2.1.3.5. Diluyentes y plastificantes.....	32
2.1.3.6. Cristalinidad.....	33
2.1.3.7. Peso molecular.....	33
2.1.3.8 Otros factores.....	33
REFERENCIAS.....	34
2.2. EL ETILVINILACETATO (EVA).....	35
REFERENCIAS.....	37
2.3.NANOPARTICULAS DE DIOXIDO DE TITANIO (TiO₂).....	37
2.4. MATERIALES NANOCOMPUESTOS EVA/TIO₂.....	38
REFERENCIAS.....	39
2.5. MATERIALES NANOCOMPUESTOS.....	40
2.5.1. Introducción.....	40
2.5.2. Clasificación de los nanocomposites.....	40
2.5.2.1. Materiales compuestos reforzados con nanopartículas.....	41
2.5.2.2. Materiales compuestos reforzados con estructuras laminares.....	42
2.5.2.3. Materiales compuestos reforzados con nano fibras.....	44
2.5.2.4. Materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono.....	44
2.5.3. Preparación de nanocomposites.....	45
2.5.4. Propiedades de los nanocomposites.....	46
2.5.4.1. Propiedades mecánicas.....	47
2.5.4.2. Propiedades viscoelástica.....	48
2.5.4.3. Cristalinidad.....	49

2.5.4.4. Cambio densidad/volumen.	49
2.5.4.5. Luminiscencia.	50
2.5.4.6. Resistencia a la llama.	50
REFERENCIAS.	51
2.6. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA.	52
2.6.1. La región infrarroja.	52
2.6.2. El espectro.	52
2.6.2.1. Características.	53
2.6.3. Vibraciones moleculares.	56
2.6.4. Espectrofotómetros infrarrojos.	58
2.6.4.1. El espectrofotómetro IR	59
2.6.4.1.1. Ventajas del método.	62
2.6.5. Aplicaciones analíticas.	62
REFERENCIAS.	63
3. PARTE EXPERIMENTAL.	66
3.1. MATERIALES.	66
3.1.1. Poli (etileno-co-vinilacetato), EVA.	66
3.1.2. Dióxido de titanio (TiO ₂).	67
3.2. PREPARACION DE MATERIALES BAJO ESTUDIO.	68
3.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.	74
3.4. CONTROL DE HORNO INDUSTRIALES.	79
3.4.1. Pantalla principal.	79
3.4.2. Perfiles.	81
3.4.2.1. Definición.	81
3.4.2.2. Creación.	81
3.4.2.3. Edición.	83
3.4.2.4. Ejecución.	85
3.4.3. Hornos.	88
3.4.3.1. Añadir/Eliminar:	88
3.4.3.2. Editar.	90
3.4.4. Parámetros de Control.	91
REFERENCIAS.	91
4. RESULTADOS Y DISCUSION.	94
4.1. ASIGNACIÓN DE BANDAS.	94
4.2. EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE OXIDO DE TITANIO Y DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA Y DINÁMICA MOLECULAR DEL EVA.	95
REFERENCIAS.	105
4.3. CONCLUSIONES.	105

RESUMEN

RESUMEN.

Entre otras razones, los materiales nanocompuestos están siendo objeto de una especial atención por parte de la sociedad en general y de los científicos e ingenieros en particular porque muestran propiedades mejoradas e incluso únicas debido a la combinación adecuada de las propiedades provenientes de sus constituyentes (nanopartículas y matriz) por separado. Entre otras propiedades se suele conseguir un aumento de la temperatura a la que se produce la degradación térmica, se reduce la permeabilidad a disolventes y gases, se reduce inflamabilidad (se retarda la aparición de llama) y se mejoran en general las propiedades mecánicas. Además, en muchos casos es posible obtener propiedades únicas en función del tipo de nanopartículas empleadas. Por ejemplo, propiedades eléctricas, de apantallamiento electromagnético, absorción de radiación de determinadas longitudes de onda (absorción de luz ultravioleta sin perder transparencia a la luz visible).

En este proyecto fin de carrera se aborda un estudio que fundamentalmente se centra en el análisis de la estructura y dinámica molecular del polímero utilizado como matriz en materiales nanocompuestos formados por la combinación de nanopartículas de óxido de titanio y Etilvinilacetato (EVA). En concreto se analiza el efecto que tiene la presencia de nanopartículas a distintas temperaturas. Para ello, se prepararon diferentes muestras con distintos porcentajes en peso de nanopartículas de óxido de titanio (0%, 1%, 2%, 5% y 10%). Se utilizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para estudiar la estructura y dinámica del EVA en función de la cantidad de nanopartículas presentes y la temperatura. Para ello se realizaron espectros FTIR en función de la temperatura. Los resultados obtenidos mostraron que las nanopartículas no afectan significativamente al movimiento de las cadenas de EVA, por otro lado su presencia no produce de forma importante una variación de temperaturas de T_g (temperatura de transición vítrea) y T_m (temperatura de fusión). También se observa que la temperatura provoca un descenso de la absorbancia de los materiales, el aumento de % en peso de nanopartículas provoca el mismo efecto.

ABSTRACT.

Nanocomposite materials are receiving special attention from part of the society and in particular from the scientists and engineers because they show improved properties and even unique due to the combination of the properties of each constituent (nanoparticles and matrix). Among other properties usually they yield an increase of the temperature for which thermal degradation takes place, permeability to solvents and gases is reduced, flammability is reduced and the mechanical properties are in general improved. On the other hand, in many cases, it is even possible to obtain unique properties based on the type of nanoparticles used. For example, electrical properties, electromagnetic shielding, radiation absorption of certain wavelengths (ultraviolet light absorption without losing transparency to the visible light).

The aim of this work is mainly the study of the structure and molecular dynamics of the polymer used as the matrix in the nanocomposite materials formed by the combination of titanium dioxide and Ethylene vinyl acetate (EVA). In particular, the effect of the presence of nanoparticles is analysed to different temperature. In order to do this, samples with different amounts of nanoparticles (0%, 1%, 2%, 5% y 10%, weight percentages). Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was used to study the structure and dynamics of the EVA as a function of the amount of nanoparticles and the temperature. FTIR spectra were obtained as a function of temperature. The results obtained shown that the nanoparticles not significantly affect the movement of the chains of EVA, on the other hand its presence does not vary significantly temperatures of T_g (glass transition temperature) and T_m (melting temperature). It is also noted that the temperature causes a decrease in the absorbance of the materials, increasing % of nanoparticles has the same effect.

INTRODUCCION



1. INTRODUCCION.

Hoy en día, una importante fracción de la sociedad es consciente del gran interés surgido en los últimos años en relación a los nanomateriales, dentro de los cuales podríamos enmarcar los denominados *materiales nanocompuestos*. Entre ellos, los polímeros reforzados con nano partículas son muy prometedores en el sentido de que, en muchos casos, exhiben propiedades únicas, por ejemplo, aquellas requeridas para aplicaciones especiales como: apantallamiento eléctrico, magnético, de radiación ultravioleta. En general, estas propiedades especiales las suministran las nanopartículas, mientras que el polímero actúa con una matriz, también con propiedades concretas, en la que se dispersan dichas partículas y dan consistencia al material.

Se acepta por norma general que la llamada “zona interfacial” tenga un papel importante a la hora de inducir importantes cambios en las propiedades observadas en polímeros mezclados con nanopartículas. La zona interfacial se define como la región que rodea a cada partícula donde la dinámica de las cadenas de polímero podría ser alterada debido al contacto con las nanopartículas (resultando la movilidad limitada o mejorada) más los alrededores de la matriz influidos por la capa directamente en contacto con el relleno (las nanopartículas). De hecho, el tamaño pequeño de las nanopartículas hace que la zona interfacial sea una importante fracción de todo el material y por tanto puede ser considerada como uno más de los constituyentes del material compuesto. Sin embargo, no es un trabajo fácil la realización de análisis específicos para estudiar adecuadamente la región de la interfase y por tanto se requieren unos esfuerzos considerables para enfocar este asunto.

Bansal y colaboradores han estudiado recientemente el comportamiento térmico de una fina capa de polímero para posteriormente extrapolar sus resultados al comportamiento térmico de las nanopartículas con los polímeros. Sus experimentos están basados en la hipótesis de que el polímero próximo a la superficie de las nanopartículas debería comportarse de un modo similar al de una fina película del mismo polímero, depositada sobre un sustrato con la misma naturaleza que las nanopartículas. Sin embargo, varios trabajos han mostrado que la dinámica de la superficie de un polímero podría ser bastante diferente de la mayor parte de la nanopartícula y por tanto se debería llevar a cabo nuevos experimentos para reforzar las conclusiones extraídas de los experimentos en las películas. Algunos investigadores han intentado superar estas complicaciones estudiando por ejemplo un modelo de polímeros nanocompuestos que consta de una película de polímero limitado entre láminas de sílice.

Dos resultados experimentales se han obtenido para la temperatura de transición vítrea, T_g , de las películas finas de polímero: i) T_g es función del espesor ii) T_g puede cambiar si la película del polímero es depositada sobre un sustrato. Cuando el espesor de la película del polímero disminuye y hay unas interacciones favorables entre el polímero y el sustrato, se ha encontrado que por lo general existe una mejora o estabilidad en la temperatura de transición vítrea (su valor aumenta), mientras que cuando el espesor disminuye en una película de polímero con una interacción pobre entre el polímero y el sustrato, se observa una disminución de T_g . En el caso de interacciones favorables entre el polímero y el sustrato, se



han llevado a cabo una serie de experimentos con reflexión de neutrones que han mostrado que existe un incremento en densidad del polímero a medida que este está más próximo a la superficie del sustrato. Todos estos resultados parecen estar relacionados con la conformación adoptada por las cadenas de polímeros en la superficie del sustrato que permite un mejor ensamblaje macromolecular.

Debido a esto, parece oportuno dar un paso más para realizar estos estudios en polímeros reforzados con nanopartículas con el objetivo de estudiar la influencia de estos refuerzos en las conformaciones macromoleculares y para entender su relación con las propiedades finales del material “real” nanocompuesto.

Recientemente, González-Benito y colaboradores han utilizado un proceso de molienda de alta energía (HEBM), como método para mezclar el polímero con nanopartículas inorgánicas en estado sólido, logrando una extraordinaria dispersión de nanopartículas en el polímero. Sin embargo, no está claro todavía cuál es el efecto que las fuerzas impuestas en la mezcla provocan en la estructura del polímero y qué tipo de adhesión se logra entre las nanopartículas y el polímero. Esto nos ha conducido a considerar dos objetivos principales utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): i) determinar cuál es el efecto de la presencia de nanopartículas en la estructura molecular de cadenas poliméricas de un EVA comercial y TiO_2 ii) en la dinámica del mismo polímero teniendo en cuenta además la influencia de la cantidad de nanopartículas presentes. Este estudio debería suministrar una importante información para estudiar qué tipo de interacciones y colocaciones entre las macromoléculas y nanopartículas se requieren para lograr una buena dispersión de nanopartículas en el polímero, como el obtenido por HEBM.

La espectroscopia infrarroja es la medida de la absorción de luz infrarroja por una muestra. Podemos decir que una especie química vibra constantemente, sus enlaces se alargan, se contraen y se flexionan unos con respecto a otros. La absorción de la luz infrarroja, es decir de la energía asociada a dicha radiación, produce cambios en las vibraciones de una especie química.

La radiación en la región del denominado infrarrojo medio ($\sim 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) corresponde a las frecuencias de vibración de las moléculas. Cuando una molécula absorbe luz infrarroja comienza a vibrar de una determinada manera. Un espectro infrarrojo representa el número de fotones absorbidos por una muestra en función de la energía de la radiación.

La espectroscopia IR es una técnica imprescindible para identificar materiales. En este sentido se utiliza como técnica de análisis, tanto cualitativa como cuantitativa. Pero también es muy útil como técnica de estudio estructural. El espectro infrarrojo nos ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo porque nos indica qué grupos se encuentran en una molécula, o no están en ella. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas. Así por ejemplo, proporciona información acerca de las conformaciones de



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

macromoléculas (polímeros), de su estructura estereoquímica, y acerca de la cristalinidad y orientación del polímero.

En particular, es conocido que la energía conformacional es una importante característica molecular. Probablemente a causa de su simplicidad, la espectroscopia infrarroja ha sido el método más valioso para medir las diferencias de energía entre isómeros conformacionales y ha sido aplicada a los polímeros. Debido a esto, la simplicidad de uso de la espectroscopia infrarroja fue elegida para este trabajo.

REFERENCIAS.

- (1) J. Gonzalez-Benito, G. Gonzalez-Gaitano. *Macromolecules* , Vol. 41, 4777-4785, (2008).

FUNDAMENTOS



2. FUNDAMENTOS.

2.1. DINAMICA MACROMOLECULAR.

2.1.1. Introducción.

En los polímeros amorfos existe una temperatura característica a la que sus propiedades físicas y mecánicas experimentan un cambio sustancial. A esta temperatura se le denomina de transición vítrea, T_g , y representa un parámetro fundamental para el procesado y la aplicación de un polímero amorfo. Por debajo de la T_g el polímero es rígido y frágil, como corresponde a un material vítreo, mientras que a temperaturas superiores a la T_g se transforma en un material flexible, tenaz y deformable. En esta transición se observan variaciones muy importantes en la densidad o volumen específico, el calor específico, los parámetros mecánicos y dinámicos y sus equivalentes acústicos y dieléctricos. Para determinar la transición vítrea de un polímero se utilizan, por tanto, técnicas experimentales relacionadas con la medida de estas propiedades.

Según lo expuesto, las propiedades de un polímero amorfo a temperatura ambiente dependen de que se encuentre a temperaturas superiores o inferiores a su transición vítrea.

Desde un punto de vista molecular la transición vítrea corresponde a la temperatura a la cual las cadenas poliméricas experimentan movimientos segmentales generalizados. A temperaturas por encima de la T_g , las cadenas pasan fácilmente de una conformación a otra debido a la baja energía de rotación alrededor de sus enlaces. Cuando se les somete a un esfuerzo, el material puede deformarse como consecuencia de los cambios y redistribuciones que se pueden dar en las cadenas. A medida que la temperatura disminuye, los cambios conformacionales se van haciendo más lentos hasta alcanzar una temperatura por debajo de la cual los movimientos moleculares están bloqueados, quedándose las cadenas en una conformación fija. Lo que se manifiesta en la T_g es una transición en la movilidad o la dinámica de las cadenas poliméricas pero no en el orden estructural. También presentan esta transición los polímeros cristalinos pero asociada a la fase amorfa existente. Sin embargo, en este tipo de polímeros ya no se trata de la transición más importante, ya que su procesado y aplicación están condicionados por parámetros relacionados con la existencia de orden tridimensional, siendo su temperatura característica la de fusión. La transición vítrea es una transición reversible y no es exclusiva de los materiales poliméricos, aunque en éstos es extraordinariamente importante. La presentan sustancias inorgánicas, tales como los vidrios de laboratorio o el azufre (T_g para el vidrio Pirex es 790 K y para el azufre 248 K), y también las presentan sustancias orgánicas tales como la sacarosa ($T_g = 340$ K) o la decalina ($T_g = 134$ K). En realidad, hoy día se supone que cualquier sustancia, en principio, capaz de ser enfriada lo suficientemente rápida como para que alcance el estado vítreo.

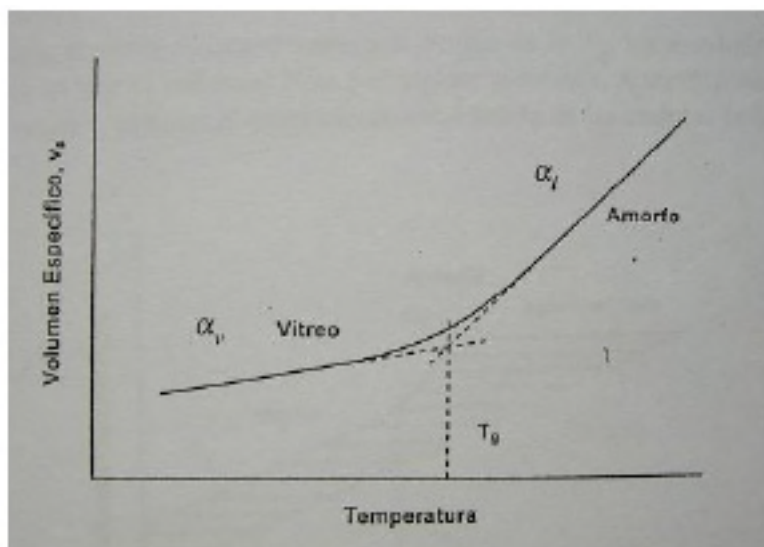


Figura 1: Variación del volumen específico en función de la temperatura para un polímero amorfo

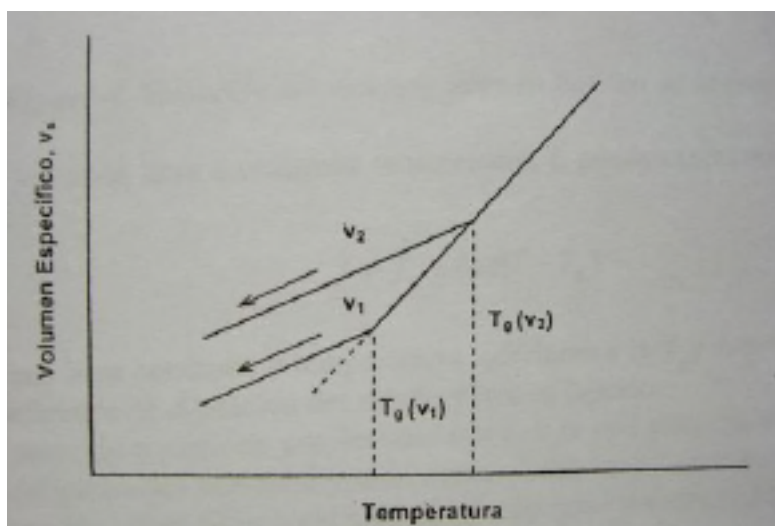


Figura 2: Influencia de la velocidad de enfriamiento en la T_g

Uno de los parámetros que experimenta un cambio muy acusado en la región de la transición vítrea es el volumen específico. En la Figura 1 se representa la variación de v_s para un polímero amorfo en función de la temperatura, en la que se observa como el polímero dilata de forma lineal al calentar, pero en un cierto punto se produce un cambio de pendiente en esta variación, dando lugar a dos tramos diferenciados. De las pendientes de ambas rectas se obtienen los coeficientes de dilatación del vidrio, α_v , y del líquido, α_l , y la diferencia entre ellos indica la variación de volumen que experimenta el polímero. La temperatura que corresponde a la intersección de las dos rectas y a la que se produce esta variación en el coeficiente de dilatación, es la que se define como la temperatura de transición vítrea. Como se indica en el



esquema de la figura 2, experimentalmente la transición vítrea no tiene lugar en un punto exacto sino que ocurre en un intervalo relativamente estrecho de temperaturas.

El comportamiento que se ha descrito en la figura 2 depende, además, de la velocidad de enfriamiento. Cuando el polímero se enfría desde una temperatura muy por encima de la T_g , el cambio de pendiente del volumen específico tiene lugar a temperatura más baja y, por tanto, la T_g observada es menor, cuanto más lenta es la velocidad de enfriamiento. Esta variación en los valores de T_g para distintas velocidades de enfriamiento, v , se muestra en la figura 2. El efecto sobre la medida de la T_g se puede decir que es de 3°C por cada orden de magnitud de la velocidad.

Otro aspecto interesante respecto al comportamiento de un polímero amorfo en estado vítreo es la disminución que experimenta el volumen específico a una determinada temperatura en función del tiempo. Esta contracción del vidrio a temperatura constante fue descrita por primera vez por Kovacs para el poli(acetato de vinilo).

Cuando el polímero se enfría desde una temperatura por encima de la T_g hasta una temperatura inferior a esta transición, el volumen específico disminuye en función del tiempo, obteniéndose una curva distinta para cada temperatura de experimentación. En la figura 3 se indica como la magnitud y duración de la contracción dependen de lo alejado o lo próximo que esté la temperatura a la que se realiza la medida de la T_g . Este proceso de densificación, también llamado envejecimiento físico, tiene una gran importancia en las propiedades y aplicación de los polímeros amorfos.

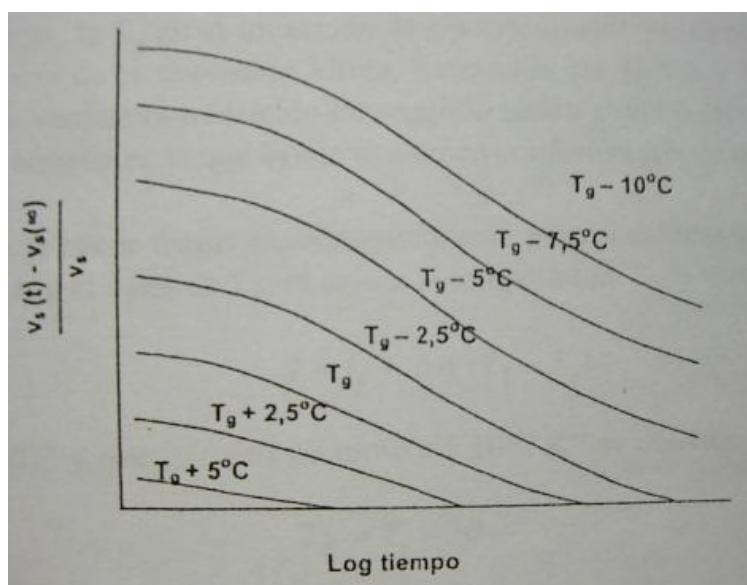


Figura 3: Contracción isotérmica del volumen específico en la proximidad de la T_g .

De acuerdo con las observaciones experimentales comentadas, la transición vítrea no es un fenómeno de equilibrio sino que tiene un carácter cinético, ya que es función del tiempo.



2.1.2. Teorías de la transición vítrea.

Para detectar la transición vítrea y localizar el valor de T_g , existen muy diversas técnicas experimentales, aunque todavía hoy no existe un entendimiento completo a nivel teórico de este fenómeno. Como ya se ha comentado antes, cualquier técnica que determine una propiedad que, al llegar a T_g , sufra una modificación observable, es adecuada. Las teorías que se utilizan actualmente para explicar esta transición son las del volumen libre, las teorías termodinámicas y las teorías cinéticas.

2.1.2.1. Teoría del volumen libre.

En un polímero amorfo las cadenas están enmarañadas entre sí, sin ningún grado de orden, de forma que el volumen total del sólido es la suma del volumen ocupado por estas cadenas y los huecos que quedan entre ellas. Estos espacios vacíos o volumen libre son los que permiten los saltos conformacionales en función de la temperatura.

En el estado vítreo, es decir a temperaturas por debajo de la T_g ($T < T_g$), los movimientos conformacionales están bloqueados, por lo que el volumen libre permanece constante. A temperaturas por encima de la T_g ($T > T_g$) el volumen libre aumenta y permite el movimiento coordinado de las cadenas poliméricas, Figura 4.

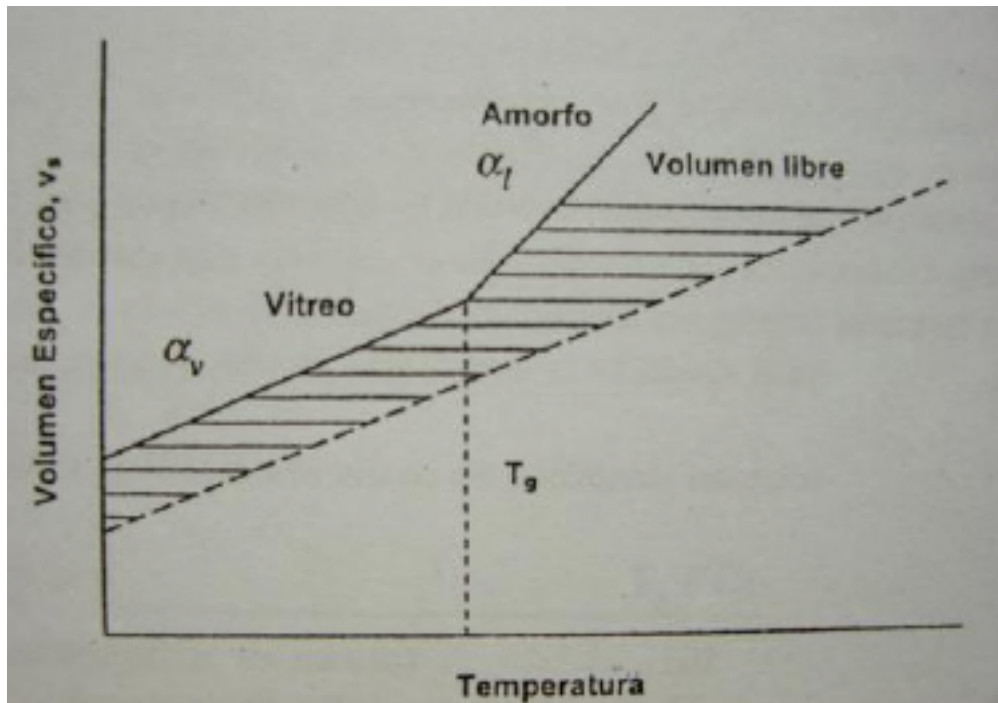


Figura 4: Variación del volumen libre en función de la temperatura.



Se puede apreciar, a través de la figura 4, como esta propiedad sufre un cambio en su dependencia con la temperatura en T_g (veamos en que consiste dicho cambio).

A la temperatura señalada como T_g , hay un cambio en la pendiente de v frente a T . El polímero dilata al aumentar T (v_s crece con T), pero lo hace en mayor proporción a temperaturas por encima de T_g , que a temperaturas por debajo de T_g .

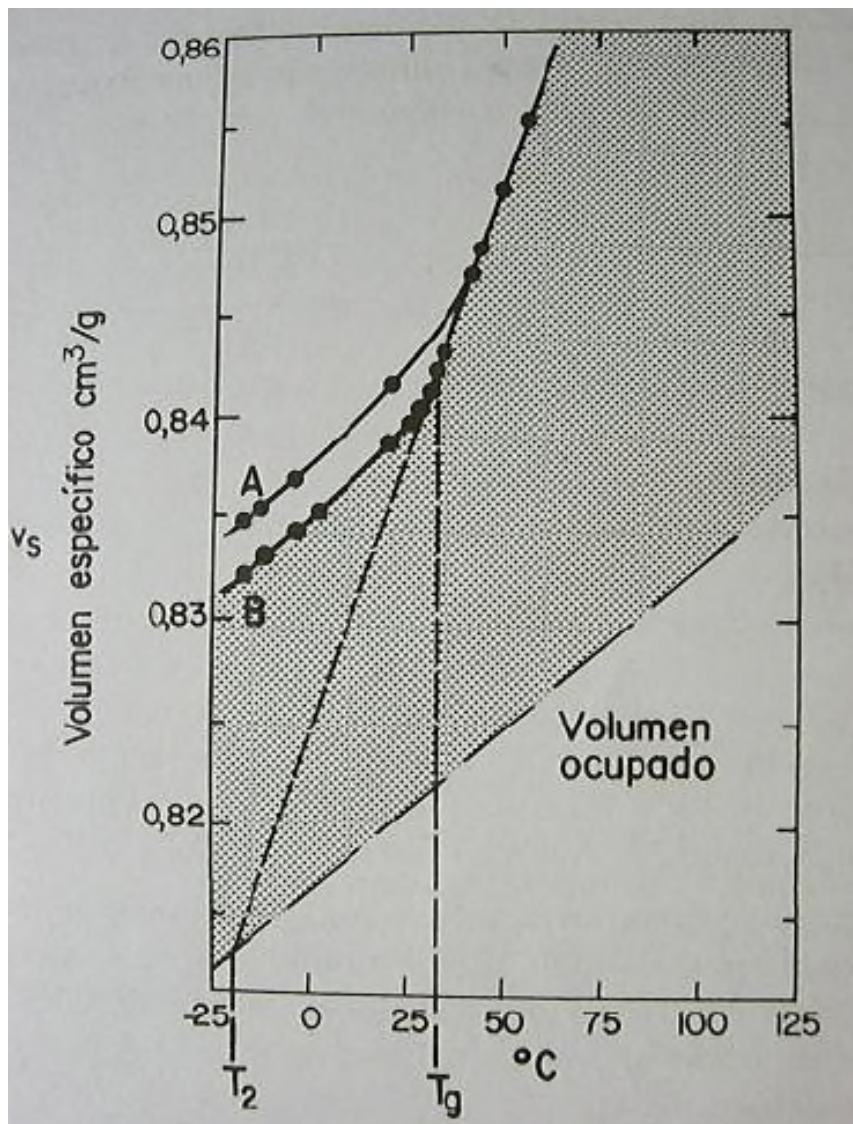


Figura 5: Volumen específico de poli (acetato de vinilo), medido a varias temperaturas.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Como v_s es una función continua, el cambio en la pendiente indica que, en T_g , ocurre un salto en la derivada y, por tanto, en el valor del coeficiente de dilatación cúbica.

Los valores de α_l son similares a los que se encuentran en líquidos ordinarios. La diferencia entre α_l y α_v está relacionada con la variación que sufre, en torno a T_g , el volumen libre del sólido amorfo. El volumen total del sólido está compuesto por el volumen ocupado por los eslabones de las cadenas macromoleculares, y además, por los huecos que quedan entre dichos eslabones. Como el polímero amorfo es una maraña de cadenas empaquetadas sin orden, entre eslabones quedan espacios vacíos o huecos, que constituyen el volumen disponible para saltos conformacionales, o volumen libre del sólido.

Si, en el estado vítreo, los cambios conformacionales están congelados, no existe mecanismo por el cual pueda modificarse la proporción de espacios disponibles, o huecos entre eslabones. Consecuentemente, la fracción del volumen total que corresponde al volumen libre, se puede suponer que permanece constante por debajo de T_g .

Llamemos f a la fracción de volumen libre y f_g al valor constante de f para temperaturas menores a la T_g ($T < T_g$). A partir de T_g , comienzan los movimientos de amplios tramos de cadena, que se desplazan coordinadamente para dar cambios conformacionales. Se supone que estos movimientos coordinados comienzan a partir de T_g , porque es a partir de dicha temperatura que la proporción de volumen disponible comienza a aumentar con T .

Para temperaturas no demasiado superiores a T_g , el aumento de f con T se supone que es lineal.

El concepto de volumen libre está relacionado con la ocurrencia de movimientos macromoleculares, más que con la existencia de huecos, aunque, claro está, sin éstos no son posibles los primeros. Por esta razón, la fracción de volumen libre es, en realidad, un parámetro empírico, cuyo valor se determina a partir de resultados experimentales.

Además, la transición vítrea no es un fenómeno de equilibrio, sino que depende del tiempo. La transición y la fracción de volumen libre que sirve para describirla, reflejan la capacidad del polímero para efectuar cambios conformacionales en un determinado intervalo de tiempo. Esa capacidad se pone de manifiesto, sobre todo, en la variación temporal que siguen las propiedades mecánicas del polímero. De hecho, es la determinación experimental de dichas propiedades la que proporciona los valores empíricos de f . En estos valores empíricos se comprueba que, efectivamente, f varía linealmente con T .

Para la mayoría de polímeros, el valor de f_g , obtenido a partir de propiedades mecánicas, está en torno a 0,025; esto quiere decir que la transición vítrea tiene lugar cuando el volumen libre es del 2,5 %. Cuando la fracción de volumen libre desciende a este valor tan bajo, dejan de ocurrir los cambios conformacionales en el sólido.



2.1.2.2. Teorías cinéticas.

Las teorías cinéticas se basan en la observación experimental, descrita anteriormente, de que un polímero amorfo no está en equilibrio termodinámico a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea, pues sus propiedades varían con el tiempo. Debido a esto, el polímero experimenta cambios lentos para aproximarse al equilibrio, si la temperatura del vidrio está próxima a T_g , o puede ser tan lenta que no se aprecie, si la temperatura está muy por debajo de T_g . Por debajo de la T_g existe, por tanto, cierta movilidad, hecho que se manifiesta en algunas de sus propiedades, como por ejemplo en el proceso de densificación del estado vítreo comentado. También se detectan mediante algunas técnicas experimentales como el análisis mecano dinámico o dieléctrico, relajaciones secundarias a temperaturas por debajo de la T_g que corresponden a movimientos locales de las cadenas poliméricas.

En la figura 6 se muestra la variación de v_s con el tiempo para el poli(acetato de vinilo), el mismo polímero que para la figura 5. Las curvas representadas en esta figura corresponden al siguiente experimento. El polímero, originalmente a la temperatura T' ($T' > T_g$), es enfriado súbitamente hasta la temperatura T'' ($T'' < T_g$). Naturalmente, $v_s(T'') < v_s(T')$, como corresponde a un descenso de temperatura ($T'' < T'$), pero el valor de v_s a T'' no permanece constante, sino que varía con el tiempo. Las curvas de la figura 6 representan esta variación de $v_s(T'')$ con t . Cada una de dichas curvas corresponde a un valor distinto de la temperatura final T'' (que en la figura aparece escrita encima de la curva correspondiente).

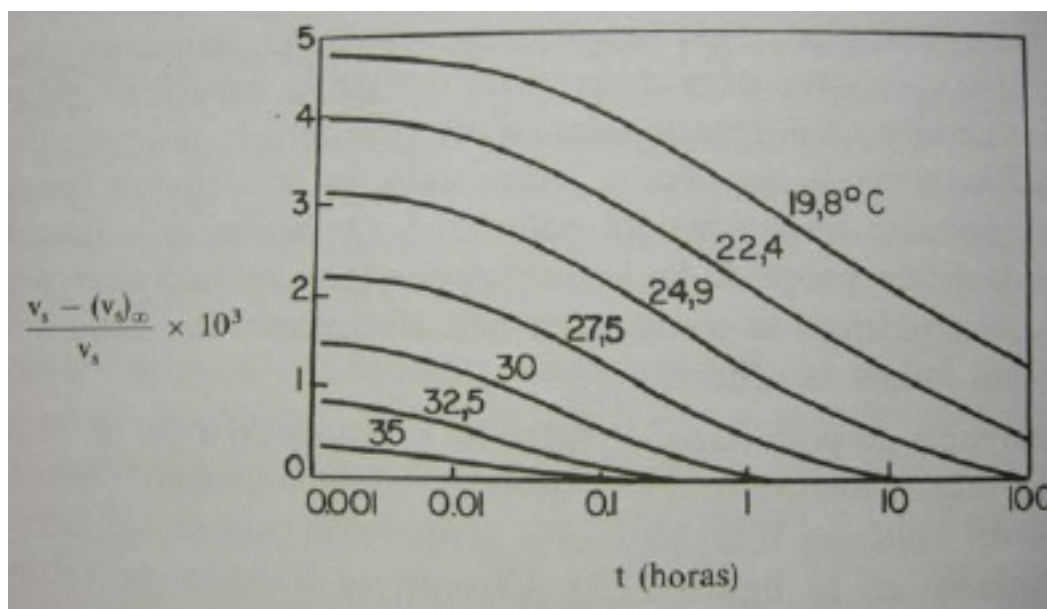


Figura 6: Evolución temporal del volumen específico del poli(acetato de vinilo) a diferentes valores de temperatura constante (señalados sobre las curvas correspondientes).



Vemos que el vidrio continúa contrayéndose con el tiempo, y que la magnitud y duración de dicha contracción dependen de lo alejada que esté la temperatura T'' de T_g . La velocidad de contracción decrece de forma exponencial con el tiempo.

Los resultados de la figura 6 indican, que el volumen específico que se determina en el estado vítreo, a cada temperatura, depende del tiempo transcurrido, desde que el polímero se enfrió a dicha temperatura, hasta el momento en que se mide el valor de v_s .

La disminución de volumen específico con el tiempo en el vidrio indica que, aunque lentamente, ocurren algunos cambios conformacionales en el polímero, que conducen al empaquetamiento más denso del sólido.

En el proceso de descenso paulatino de temperaturas, que hemos descrito para la obtención de los resultados representados en la figura 6, el enfriamiento del polímero tiene lugar en situación de equilibrio termodinámico, a cada T , mientras T permanece por encima de T_g . En esta zona, v_s sólo depende de la temperatura a la cual se mide. Para $T > T_g$, los cambios conformacionales que conducen al descenso de v_s con T son rápidos, y la contracción del sólido no se retrasa respecto del enfriamiento.

Pero, al acercarse T a T_g , los cambios conformacionales necesarios para la contracción se hacen más lentos, y no tienen tiempo de ocurrir en el intervalo de tiempos marcado por la rapidez con que descienda T . Por ello, en T_g aparece un salto en el valor de α . El vidrio tiene menor capacidad de variar su volumen (o su entropía) con T .

2.1.2.3. Teorías termodinámicas.

En una transición termodinámica de primer orden se produce una discontinuidad de las derivadas primeras de la energía libre, G , es decir, del volumen, V , y de la entropía, S , al pasar de una fase a otra en equilibrio.

Los cambios de fase (líquido-gas, líquido-sólido, etc.) son transiciones termodinámicas de primer orden, en las cuales hay un salto en estas derivadas primeras, al pasar de una fase a otra en equilibrio, según las siguientes ecuaciones:

$$-\Delta S = (\partial G / \partial T)_p$$

$$-\Delta S = (\partial G / \partial T)_p$$



Los cambios de fase (líquido-gas, líquido-sólido, etc.) son transiciones termodinámicas de primer orden, en las cuales hay un salto en estas derivadas primeras, al pasar de una fase a otra en equilibrio.

En una transición de segundo orden son las derivadas segundas de la energía libre las que experimentan una discontinuidad:

$$(\partial^2 G / \partial T^2)_P = -(\partial \Delta S / \partial \Delta T)_P = C_P / T$$

$$(\partial^2 G / \partial T \partial p) = (\partial V / \partial T)_P = \alpha V$$

En la transición vítrea los saltos o cambios ocurren precisamente en el calor específico, C_P , y en el coeficiente de dilatación α ($\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_v$). Sin embargo, la transición que se determina en T_g no es de tipo termodinámico, sino cinético, ya que depende del tiempo, según se acaba de comentar en la sección anterior.

Para temperaturas por encima de T_g , la movilidad molecular permite que las cadenas adopten cualquiera de las innumerables conformaciones macromoleculares, y que se salte de una a otra. Para T_g , los cambios conformacionales quedan congelados, y cada cadena adopta una conformación fija, pero no por ello la entropía es nula, pues no todas las cadenas quedan congeladas en igual conformación. El estado de entropía nula se alcanzaría si el polímero pudiera seguir enfriándose, manteniendo sus cadenas la capacidad de pasar de una conformación a otra. A T_2 sólo es estable la conformación de mínima energía, y todas las cadenas habrían pasado a dicha conformación.

En la realidad, dada la diversidad tan enorme de conformaciones posibles en cadenas largas, el paso de una conformación a otra puede requerir el desplazamiento y reorganización de un número muy elevado de eslabones, y puede ser, por tanto, un proceso lento. A medida que disminuye T , se hace menor la movilidad intrínseca de los eslabones. Para $T < T_g$, el tiempo que requerían las cadenas, para pasar de su conformación en un instante dado a la de mínima energía, sería prácticamente infinito. Por ello, en experimentos a tiempo finito, en lugar de T_2 se observa T_g .

2.1.3. Factores que influyen en la transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea es aquella a la que las cadenas poliméricas experimentan movimientos generalizados. Cualquier factor que favorezca esta movilidad disminuirá la T_g , y al contrario cualquier factor que reduzca el movimiento de los segmentos poliméricos aumentará la T_g . La temperatura de transición vítrea de un polímero puede variar de forma importante, por tanto, dependiendo de la naturaleza de la estructura química, la existencia de



ramificaciones, la influencia de aditivos, el entrecruzamiento, la incorporación de otros polímeros, la existencia de cristalinidad o variaciones en el peso molecular, dando lugar a características muy distintas.

2.1.3.1. Efecto de la presión.

La transición vítrea depende de la presión. A una temperatura dada, la fracción de volumen libre disminuye al comprimir sistema. Por ello, T_g aumenta con la presión.

Se puede calcular la variación de T_g con p, haciendo uso de la Termodinámica. La temperatura de un cambio de fase varía con p, según la ecuación de Clapeyron:

$$dT/dp = \Delta V / \Delta S$$

donde el incremento indica la diferencia entre los valores de la propiedad en las dos fases en equilibrio.

2.1.3.2. Estructura química.

Los valores de T_g varían mucho de unos polímeros a otros. En general, se supone que el valor de T_g refleja la movilidad de los eslabones que componen las cadenas del polímero.

Existen tres factores que determinan la transición vítrea de un polímero: la flexibilidad inherente de la cadena principal, el tamaño o impedimento estérico de las cadenas laterales y las interacciones entre cadenas, estéricas, bipolares, puentes de hidrógeno, etc.

La flexibilidad de la cadena está condicionada por las barreras de rotación alrededor de sus enlaces. La introducción de sustituyentes laterales afecta a la rotación de los enlaces de la cadena principal. En el caso de grupos rígidos la transición vítrea aumenta a medida que aumenta el volumen del sustituyente. Para un mismo tipo de sustituyente la T_g es mayor cuanto mayor es el impedimento estérico. Cuando el sustituyente es flexible, la temperatura de transición disminuye a medida que aumenta la longitud del grupo lateral. Este comportamiento se ha observado en los poliacrilatos y polimetacrilatos, en los que la T_g disminuye a medida que aumenta el número de CH₂ en el sustituyente. En este caso, el efecto dominante que ejercen los grupos laterales es el de aumentar la distancia entre las cadenas vecinas, aumentando de esta forma el volumen libre.

Las fuerzas intermoleculares afectan de forma significativa a la T_g. La temperatura de transición vítrea aumenta con la polaridad y la densidad de energía cohesiva. La sustitución simétrica origina, sin embargo, una disminución en la temperatura de transición vítrea debido a una disminución del momento bipolar. La existencia de enlaces de tipo puente de hidrógeno restringe, también, en gran medida la movilidad de las cadenas dando lugar a temperaturas de transición vítrea altas.



2.1.3.3. Copolimerización.

La introducción de un comonomero es uno de los métodos vía síntesis para modificar las propiedades y características de un polímero, entre ellas su temperatura de transición vítrea.

La transición vítrea de un copolímero depende de la concentración del comonomero y de que la distribución de éste sea al azar, en bloque o de injerto. En general, en copolímeros al azar se observa una única T_g que depende de la composición y que es intermedia a la de los homopolímeros puros. Existen distintas expresiones para correlacionar la T_g del copolímero con la de los homopolímeros correspondientes, siendo la ecuación semiempírica de Fox una de las más simples. Según esta ecuación la T_g del copolímero viene dada por:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}}$$

Donde w_A y w_B son la fracción en peso de los componentes A y B y T_{gA} y T_{gB} sus transiciones vítreas.

El comportamiento de los copolímeros de bloque o de injerto con respecto a la transición vítrea es más complejo que el descrito para los copolímeros al azar. Estos copolímeros se pueden considerar como sistemas de dos fases dependiendo de la composición, con propiedades análogas a las de las mezclas poliméricas y su transición vítrea va a estar condicionada por la longitud de los bloques y las interacciones entre ellos. Aquellos polímeros de bloque cuyas unidades sean incompatibles darán lugar a sistemas con separación de fases y se observarán las dos transiciones vítreas correspondientes a los dos homopolímeros, siempre que el tamaño de los dominios sea superior a 10 nm. Cuando los bloques son pequeños y/o existe compatibilidad entre ellos aparecerá una sola transición.

2.1.3.4 Mezcla de polímeros.

Esta transición es especialmente sensible a pequeñas modificaciones locales, entre las originadas por la mezcla íntima con otros segmentos de cadena polimérica de diferente naturaleza química y movilidad. El resultado es que el comportamiento de miscibilidad termodinámica entre dos componentes poliméricos se manifiesta por la existencia de una sola región de transición vítrea, cuyo intervalo de temperatura se localiza entre los correspondientes a los componentes puros y que depende de la composición de la mezcla, constituyendo un excelente criterio de miscibilidad entre polímeros amorfos.

Existirá un desplazamiento, en función de la composición, experimentado por la región de la transición vítrea en el caso de tener una mezcla miscible.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

La anchura o intervalo térmico de la T_g proporciona información sobre el nivel de homogeneidad o estabilidad de una mezcla miscible, siendo reflejo de la existencia de fluctuaciones locales de composición.

Cuando en la mezcla binaria se presenta separación de fases bien por efecto de la composición o bien por efecto de la historia térmica, la presencia de dos regiones de transición vítrea proporciona información muy valiosa sobre las características de miscibilidad del sistema. Así, si estas dos regiones son intermedias y no corresponden a las de los componentes puros, se puede hablar de un sistema de miscibilidad parcial donde las fases están enriquecidas en uno de los componentes. Por el contrario, si cada región de T_g es coincidente con la correspondiente a cada componente, el sistema presenta una segregación completa de ambos, es decir, una clara situación de inmiscibilidad.

Otras técnicas como el análisis mecano-dinámico, análisis dieléctrico, dilatometría, análisis termoóptico de luz polarizada, espectroscopia de radioluminiscencia o corrientes termoestimuladas, proporcionan excelentes resultados en el análisis de miscibilidad de mezclas poliméricas a partir de la transición vítrea.

Uno de los aspectos más interesantes de la aplicación del criterio de la transición vítrea es el análisis de mezclas miscibles es que permite aproximarse a la determinación de la composición de la mezcla. Aunque la relación entre la T_g y la concentración no sigue una relación universal, se han utilizado las diferentes expresiones utilizadas en el análisis de composición de copolímeros al azar y de sistemas plastificados, existiendo algunas revisiones que bajo diferentes perspectivas analizan este aspecto.

La posibilidad de cristalización de uno de los componentes en una mezcla binaria reduce sensiblemente, al disminuir la fracción de fase amorfa, la eficacia de la determinación de la T_g como criterio de miscibilidad.

2.1.3.5. Diluyentes y plastificantes.

Los plastificantes son sustancias monoméricas, generalmente líquidos orgánicos, que se adicionan a polímeros rígidos para hacerles flexibles a temperatura ambiente y poderlos utilizar en otro tipo de aplicaciones. Estos aditivos se utilizan ampliamente en la industria, en polímeros como el poli(cloruro de vinilo), mejorando, además, su procesabilidad. El efecto de los diluyentes y este tipo de aditivos es el de reducir la temperatura de transición vítrea del polímero, ya que al introducirse entre las cadenas poliméricas aumentan el volumen libre del sistema. Las dos características más importantes de los plastificantes son su permanencia y su eficiencia. La primera está relacionada con el grado de compatibilidad de la mezcla aditivo/polímero, la baja volatilidad, y la resistencia a la migración. Por su parte, la eficiencia está condicionada por la naturaleza química del plastificante que determina la reducción de T_g en función de la concentración.



2.1.3.6. *Cristalinidad.*

En los polímeros semicristalinos, la parte amorfa, que siempre está presente, sufre la transición vítrea, igual que en un polímero totalmente amorfo, que va a ser función de la cristalinidad y del tratamiento térmico al que se someta el sistema.

Los polímeros cristalinos presentan una T_g , correspondiente a su parte amorfa, y una temperatura de fusión, T_m , correspondiente a su parte cristalina.

2.1.3.7. *Peso molecular.*

La temperatura de transición vítrea aumenta con el peso molecular y tiende asintóticamente a pesos moleculares altos a un valor, $T_g(\infty)$, que es independiente de la longitud de cadena. Este comportamiento se puede explicar considerando que el volumen libre correspondiente a los eslabones terminales de las cadenas debe ser mayor que el de los eslabones intermedios y, por tanto, cuando el peso molecular disminuye la concentración de grupos terminales aumenta relativamente, aumentando el volumen total libre.

Por una parte, porque los eslabones terminales están menos sujetos que los intermedios y tienen mayor movilidad que éstos. Por otra parte, porque cada terminación de cadena es causa de imperfección en el empaquetamiento del sólido. Por ello, f es mayor (y paralelamente T_g menor) cuanto mayor es la proporción de eslabones terminales en el polímero, es decir, cuanto más cortas son sus cadenas.

Se deduce a partir de la teoría del volumen libre, que la variación de T_g con el peso molecular es de la forma:

$$T_g = T_g(\infty) - K / \overline{M}_n$$

2.1.3.8 *Otros factores.*

La transición vítrea aumenta con el grado de entrecruzamiento. A medida que aumenta la cantidad de uniones químicas entre las cadenas, se restringe el movimiento de éstas y el volumen libre disminuye.

La tacticidad también influye en la transición vítrea. Poli(metacrilato de metilo) sindiotáctico, por ejemplo, tiene una T_g de entre 115-125° C mientras que el isotáctico es de aproximadamente 45° C. Esta variación en la T_g debida a la configuración tiene un origen intermolecular relacionado con la capacidad de empaquetamiento de las cadenas.

Por último, otro factor que puede influir sobre la T_g es la orientación. En este caso se dan dos efectos contrapuestos. Por un lado, con la deformación aumenta ligeramente el volumen libre, lo que tiende a disminuir la T_g . Por otro lado, la disminución en la entropía de las cadenas con la orientación tendería a aumentar la T_g . Experimentalmente se han observado ambos efectos.



REFERENCIAS.

1. “Macromoléculas” por Arturo Horta Zubiaga. UNIVERSIDAD NACIONAL A DISTANCIA – Madrid. ISBN: 84-362-2662-3.
2. “Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos” por M^a Ángeles Gómez y Carlos Marco. DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INGENIERÍA DE POLÍMEROS, INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS, CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS.
3. Fryer D. S.; Macromolecules 2001, 34, 5627-5634.
4. "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales" 3^a Ed, William F. Smith. Mc Graw Hill.
5. L/TU 0034: “Modelización de distintos aspectos de la transición vítrea: Dinámica fuera del equilibrio y fluctuaciones cuánticas”, por Francisco J. González Padilla 1999



2.2. EL ETILVINILACETATO (EVA).

El Poli (etileno-co-vinil acetato) o EVA, es un polímero termoplástico formado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. Se designa como EVA (por sus siglas en inglés, Ethylene Vinyl Acetate). Es un material que combina con cualquier accesorio o producto de aplicación directa o superpuesta. Es un material que no sustituye a ninguno conocido, sino que por el contrario, lo complementa.

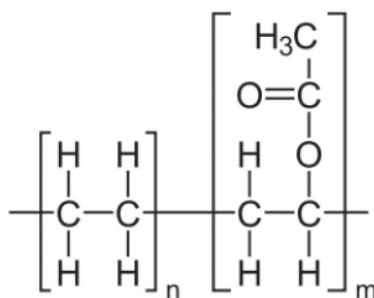


Figura 7. Estructura química del Etileno Vinil Acetato

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo se fabrican en cualquier proporción de ambos monómeros. Si el acetato de vinilo (VA) interviene en más del 40 %, los productos tienen una consistencia blanda y gomosa, pueden reticularse como el caucho y por tanto se comportan como elastómeros a temperatura ambiente o bien pueden utilizarse como aditivos para el caucho, betún, plásticos y ceras. En el presente trabajo nos limitaremos a los copolímeros con menos del 40 % de acetato de vinilo. Frente al Polietileno (PE), cuando el contenido de VA aumenta, disminuye la rigidez y la dureza. En cambio, aumentan también la resistencia a la tracción y al impacto, la flexibilidad y la capacidad de alargamiento. Un mayor contenido de VA se traduce en una menor resistencia a la deformación por calor; los límites de la franja de temperaturas de uso continuo están en aproximadamente -60 y $+60$ °C con picos de poca duración de hasta $+70$ °C. Aumentar el contenido de VA equivale a aumentar la transparencia y el brillo como es de esperar al reducirse el porcentaje de cristalinidad asociado a comonómero de etileno. Además, el aumento del contenido en VA trae consigo un empeoramiento del aislamiento eléctrico, porque los grupos de acetato de vinilo son mucho más polares que el polietileno. El EVA, pues, no es apropiado para aislante en las técnicas HF (alta frecuencia). Con todo, disminuye su tendencia a acumular cargas electroestáticas y, por consiguiente, a la acumulación de polvo.

Un mayor contenido de VA supone una mejora de la resistencia a la tensofisuración y a la intemperie. Empeora la resistencia química y se incrementa la absorción de agua. El aumento del contenido del VA va asociado con una disminución de la cristalización; al mismo tiempo se registra un aumento de la densidad (frente a los homopolímeros de PE), ya que aumenta la presencia de átomos de oxígeno.

Los plásticos EVA deben considerarse especiales. Pueden incorporar gran cantidad de cargas de relleno y, en algunos casos, son competidores del PVC.⁽¹⁾



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Una de las características del EVA es que es un material plástico liviano, el cual se puede encontrar en bloques o láminas semiflexibles de muy alta densidad. El EVA ofrece la ventaja de ser un material que se puede imprimir, troquelar, cortar o pegar.

Sus características más resaltantes son:

- Es fácil de pegar.
- Es fácil de cortar.
- Es fácil de pintar.
- Baja absorción de agua.
- Es lavable.
- No es tóxico.
- No es dañino al medio ambiente pues se puede reciclar o incinerar.
- Fácil de moldear al calor.

El EVA ofrece grandes beneficios para las industrias, como:

- Es un producto de alta calidad y ayuda a disminuir el coste del artículo procesado, ya que se requiere un 30 % menos de tiempo para su procesado.
- Su proceso de inyección es más ágil, por no presentar humedad en el momento de entregar el material.
- Gran ligereza al término de su procesado, esto por utilizar menos producto.
- No presenta olor y no se requiere agregar un aromatizante.
- La comodidad que brinda al ser 100% manejable y moldeable, esto ayudando al proceso de inyección y obtener un producto más flexible y con menos dureza.

El copolímero EVA, sólo o como componente de una mezcla, es apropiado para su uso en contacto con alimentos, ya que cumple las exigencias de los organismos competentes en reglamentación de alimentos. Las películas de escaso espesor (film) se utilizan en bolsas para envasado de carne fresca o congelada, productos hortícolas, como aditivos de cauchos y plásticos, guantes de un solo uso, etc. Estas películas poseen buenas características de flexibilidad, tenacidad, propiedades ópticas, permeabilidad a los gases, facilidad de soldadura, etc.

Otras aplicaciones interesantes del EVA moldeado por inyección o extrusión son la elaboración de piezas que requieren gran flexibilidad a baja temperatura (tales como juntas de cierre de puertas de frigorífico, botas y pistas artificiales de esquí, bandejas para cubitos de hielo), aplicaciones médico-farmacéuticas (mascarillas de oxígeno, tubos para transfusiones, soportes de microlentillas, tetinas de biberón, chupetes, piezas para ortodoncia), etcétera.⁽²⁾



REFERENCIAS.

1. F. D. E. D. E. Seguridad, "SIGMA-ALDRICH," no. 1907, pp. 1–7, 2015.
2. Repsol Química, *Información técnica de Repsol, Copolímero EVA Alcudia*. 2009.
3. <http://www.quiminet.com/articulos/para-que-se-usa-el-dioxido-de-titanio-5346.htm>.
4. PFM Estela Prieto Muñoz. "Materiales nanocompuestos basados en Poli (Etileno-Co-Vinilacetato), EVA, relleno con nanopartículas de TiO_2 con propiedades antimicrobianas.

2.3.NANOPARTICULAS DE DIOXIDO DE TITANIO (TiO_2).

El dióxido de titanio (TiO_2) aparece en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utiliza como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos. El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad.

El dióxido de titanio destaca en sus propiedades por ser un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico.

Sus aplicaciones abarcan todas las industrias como podemos ver en los siguientes ejemplos: i) El dióxido de titanio se utiliza universalmente en la industria de las pinturas y recubrimientos, ha sustituido a cualquier otro pigmento blanco en el mercado. ii) En el sector de la impresión, hoy en día se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 milímetros, por lo que se requieren pigmentos de dióxido de titanio muy finos. iii) El dióxido de titanio también es usado para dar color a artículos de plástico como juguetes, electrónicos, automóviles, muebles, empaques, etc. El pigmento de dióxido de titanio absorbe parte de la radiación UV protegiendo a su contenido. iv) Otra de las aplicaciones del dióxido de titanio está en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Los pigmentos de anatasa son preferidos en esta aplicación. v) Para la industria del papel se utilizan rellenos como el caolín, tiza o talco. Los pigmentos de dióxido de titanio se utilizan para el papel muy blanco que también debe ser opaco cuando es muy delgado. También se aplica como recubrimiento para hacer papel "artístico".



Otras áreas de aplicación del dióxido de titanio incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco y el coloreado de hule o linóleo. Los pigmentos de dióxido de titanio también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética.

Sus propiedades más importantes son:

- No toxicidad.
- Compatibilidad con las mucosas y la piel.
- Buena dispersabilidad en disoluciones orgánicas.

2.4. MATERIALES NANOCOMPUESTOS EVA/ TiO_2 .

La nanotecnología se aplica potencialmente en la industria de procesamiento de alimentos como una nueva herramienta para la detección de patógenos, enfermedades producidas en los sistemas de tratamiento, envasado de alimentos y entrega de compuestos bioactivos a los emplazamientos determinados. La nanoingeniería con plata es actualmente la más utilizada en productos básicos debido a su capacidad antimicrobiana, aunque nanoestructuras de cobre, zinc y titanio también están mostrando buenos resultados en el ámbito de la seguridad alimentaria y la tecnología.⁽¹⁾⁽²⁾

El óxido de titanio ha sido evaluado positivamente como aditivo alimentario (Directiva 94/36/CE, 1994). Las nanopartículas de TiO_2 muestran propiedades fotocatalíticas que son útiles como agentes antibacterianos y autolimpiantes y contra la luz ultravioleta. Esta actividad fotocatalítica del TiO_2 se ha encontrado particularmente útil en la descontaminación de agua para el consumo y de agua de lavado que se utiliza para la limpieza de productos mínimamente procesados.⁽³⁾ El procesamiento de alimentos es la aplicación más prometedora de las nanopartículas de dióxido de titanio y por tanto como material antimicrobiano debe disminuir los riesgos asociados a las biopelículas en superficies en contacto con alimentos. La capacidad biocida de los nanocompuestos de TiO_2 con los materiales de envasado típico también ha sido probada, obteniéndose resultados satisfactorios.

Diferentes investigaciones se han encontrado en la literatura en cuanto a los estudios de nanocompuestos poliméricos con TiO_2 , la mayoría de los materiales estudiados se preparan mediante mezclado en fundido y las propiedades bactericidas se obtienen en presencia de luz UV. Un ejemplo es el trabajo de Kubacka et al.⁽⁴⁾ que utilizó una matriz de polipropileno isotáctico industrial, que se fundió en presencia de TiO_2 para conseguir el nanocompuesto, en forma de films delgados. La actividad bactericida fue probada con *P. Aeruginosa* y *E. Faecalis*. Se probaron cargas de titanio entre 0,5 % y 5% en peso, encontrando que para ambos microorganismos se conseguía el mejor efecto bactericida con 2% de TiO_2 , y que este efecto era significativamente mejor que el del óxido solo. Un año antes Cerrada et al obtuvo un resultado análogo⁽⁵⁾ incorporando TiO_2 a copolímeros de etileno-vinil alcohol (EVOH) mediante el proceso de mezclado en fundido. Las medidas de propiedades fisicoquímicas y la



caracterización estructural del material aportaron evidencia concluyente sobre la capacidad biocida debido a la existencia de la interfase orgánica-inorgánica, observando un rango óptimo de la propiedad biocida, en función del contenido de dióxido de titanio entre 2 y 5 % en peso. Este óptimo rango aparece como consecuencia de un punto de equilibrio entre la mejora de la fotoactividad observada en las muestras con más de 2% p/p de carga y la pérdida de interface de contacto por consecuencia del creciente estado de aglomeración del dióxido de titanio cuando la carga sobrepasa el 5%.

REFERENCIAS.

1. G. Oye, J. Sjöblom, and M. Stöcker, "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 89–90, pp. 439–466, 2001.
2. A. Llorens, E. Lloret, P. a. Picouet, R. Trbojevich, and A. Fernandez, "Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 19–29, 2012.
3. Y. Liu, X. Wang, F. Yang, and X. Yang, "Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO_2 and Ag/TiO_2 composite films," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 431–439, 2008.
4. A. Kubacka, M. Ferrer, M. L. Cerrada, C. Serrano, M. Sánchez-Chaves, M. Fernández-García, A. de Andrés, R. J. J. Riobóo, F. Fernández-Martín, and M. Fernández-García, "Boosting TiO_2 -anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin films," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 3–4, pp. 441–447, 2009.
5. M. L. Cerrada, C. Serrano, M. Sánchez-Chaves, M. Fernández-García, F. Fernández-Martín, A. De Andrés, R. J. J. Riobóo, A. Kubacka, M. Ferrer, and M. Fernández-García, "Self-sterilized EVOH- TiO_2 nanocomposites: Interface effects on biocidal properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 13, pp. 1949–1960, 2008.
6. <http://www.quiminet.com/articulos/para-que-se-usa-el-dioxido-de-titanio-5346.htm>.



2.5. MATERIALES NANOCOMPUESTOS.

2.5.1. Introducción.

La Nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación controlada y aplicación de sustancias, materiales, aparatos, dispositivos y sistemas funcionales a través del control de la materia a escala nanométrica (esto es, entre 0,1-100 nm), que muestran funciones, fenómenos, procesos y propiedades físicas, químicas y biológicas considerablemente menores debido a su tamaño nanoscópico.

De este modo, los científicos se han adentrado en el nanomundo para descubrir fenómenos y propiedades de la materia hasta ahora desconocidos, que permiten el desarrollo de numerosas nano-aplicaciones, entre los campos de aplicación de la Nanotecnología se incluyen los siguientes: exploración espacial, tecnologías de la comunicación e informática, sector energético, medicina y farmacia, medioambiente, industria textil, construcción y arquitectura, agricultura, ganadería, seguridad personal y vial, higiene y salud pública, deportes, espionaje, reducción de la brecha digital, etc.

En el sector de la Nanociencia y Nanotecnología, el desarrollo de materiales nanocompuestos es una de las áreas de mayor evolución en la investigación de materiales compuestos; debido a la potencialidad de mejorar las propiedades de los polímeros y prolongar su utilidad, utilizando materiales de refuerzo nanoscópicos, en lugar de las cargas convencionales utilizadas en microcomposites.

Los “nanocomposites” o materiales nanocompuestos son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases tiene dimensiones nanométricas. Estos materiales presentan un comportamiento diferente al de los materiales compuestos convencionales con estructuras del orden del micrómetro, debido a que la unidad estructural presenta un tamaño pequeño, mostrando por tanto una elevada relación superficie/volumen. Las propiedades de los materiales compuestos dependen, en gran medida, del grado de mezcla entre las dos fases. En los materiales compuestos poliméricos convencionales los componentes son inmiscibles, resultando un composite en cuyo mezclado se aprecian las distintas fases y donde las partículas de tamaño micrométrico actúan como puntos de tensión. En los nanocomposites, los materiales químicamente diferentes se combinan en la escala nanométrica y son demasiado pequeños para actuar como puntos de tensión. En general, la existencia de interacciones fuertes entre el polímero y la nano carga conduce a una mejora de las propiedades mecánicas, respecto al polímero virgen.

2.5.2. Clasificación de los nanocomposites.

Una característica morfológica, que es de fundamental importancia para poder entender la relación estructura-propiedades de los materiales nanocompuestos, es la relación área



superficial/volumen de los materiales que se utilizan como refuerzos. En función del tipo de refuerzo, los nanocomposites se pueden clasificar en:

- Materiales compuestos reforzados con nanopartículas: sílice, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas.
- Materiales compuestos reforzados con nano estructuras laminares: grafito, silicatos y otros minerales.
- Materiales compuestos reforzados con nano fibras y nanotubos de carbono.

Como se observa en la Figura 8 la modificación de las dimensiones del diámetro de partícula, del espesor de la lámina o del diámetro de la fibra, desde los micrómetros a los nanómetros, supone una variación de la relación área superficial/volumen en tres órdenes de magnitud. En la nano escala, las propiedades de los materiales compuestos dependen del tamaño del material de refuerzo y en general, esa dependencia también se ve afectada por otros factores, tales como la naturaleza del material. Además, con el aumento drástico del área interfacial que supone la inclusión de nano aditivos, las propiedades del material compuesto pasan a estar dominadas por las propiedades de la interfase.

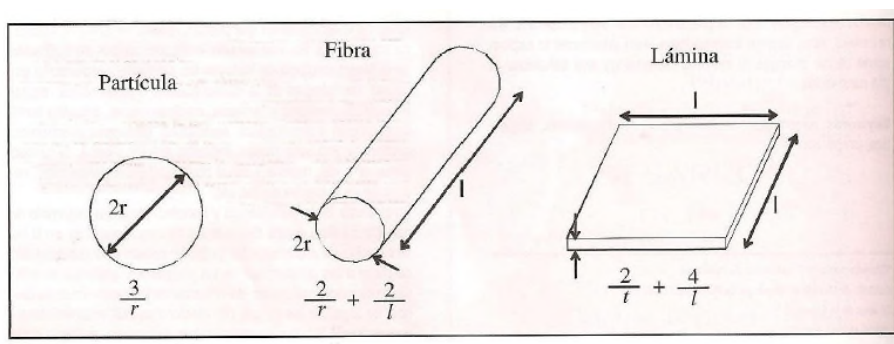


Figura 8: Relación área superficial/volumen para las distintas geometrías de los materiales de refuerzo.

2.5.2.1. Materiales compuestos reforzados con nanopartículas.

Los materiales compuestos, reforzados con partículas de tamaño micrométrico son quizás, los materiales compuestos más utilizados actualmente. Las partículas se añaden para aumentar el módulo elástico y la carga de fluencia. Cuando se reduce el tamaño de partícula a escala nanométrica se observa que los materiales presentan nuevas propiedades. A continuación se resumen algunos sistemas que ilustran como se modifican las propiedades de la matriz.

Naganuma y colaboradores observaron un aumento considerable en la transmitancia de la luz en la región visible, en materiales compuestos basados en SiO_2 /epoxi, al disminuir el tamaño de partícula de la sílice, desde las micras a los nanómetros.

Singh y colaboradores estudiaron la variación de la resistencia a fractura de una resina de poliéster con la adición de partículas de aluminio de $20\ \mu\text{m}$, $3,5\ \mu\text{m}$ y $100\ \text{nm}$ de diámetro. Se observa que el aumento inicial de la resistencia a la fractura con la disminución de tamaño de la partícula, es seguido de una disminución a medida que la fracción en volumen de



nanopartículas aumenta. Este fenómeno se atribuye a la agregación de nanopartículas al aumentar el contenido de éstas en la matriz.

Ash y colaboradores estudiaron el comportamiento mecánico de materiales compuestos de alúmina/poli (metacrilato de metilo). Sus estudios concluyeron que cuando existe una interfase débil entre partícula/matriz, el modo de fluencia de los polímeros amorfos cambia, lo que conduce a una transición frágil-dúctil. Este comportamiento se atribuye al aumento de la movilidad de las cadenas de polímero, debido a la presencia de partículas más pequeñas, y también, a la capacidad para liberar la tensión triaxial a causa de interacciones más débiles con partículas más grandes.

2.5.2.2. Materiales compuestos reforzados con estructuras laminares

Se van a mencionar dos tipos de materiales compuestos reforzados con nano estructuras laminares: arcilla y grafito. En estado sólido, ambos existen como materiales con estructura laminar. Para utilizar estos materiales de forma más eficaz, las láminas deben estar separadas y dispersadas por toda la matriz. En la Figura 9 se muestran diferentes morfologías de nanocomposites basados en arcilla/polímero.

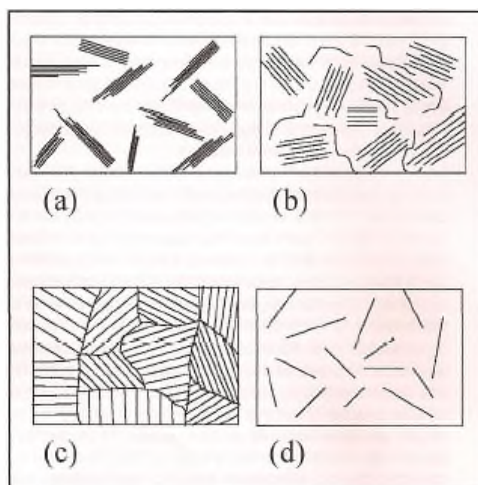


Figura 9: Morfologías de nanocomposites polímero/arcilla: (a) estado miscible convencional. (b) parcialmente intercalado y exfoliado. (c) completamente intercalado y dispersado y (d) completamente exfoliado y dispersado.

En el estado miscible convencional el espaciado interlaminar es mínimo y, cuando se introduce la resina polimérica en las galerías entre láminas adyacentes, el espacio entre estas aumenta y esta morfología se conoce como estado intercalado. Cuando las láminas están completamente separadas, se considera que la arcilla está exfoliada.

Las ventajas de los nanocomposites poliméricos basados entre arcillas incluyen un aumento de la rigidez, resistencia, tenacidad y térmica; así como una disminución de la permeabilidad a gases y del coeficiente de expansión térmico.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Osaka y Usuki realizaron un amplio estudio de las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales híbridos Nylon 6/arcilla. El trabajo pionero realizado en el laboratorio de investigación de Toyota ha demostrado claramente que la adición de pequeñas cantidades de montmorillonita aumenta considerablemente la resistencia a la tracción, el módulo de tracción, y la temperatura de deformación por calor (HDT), y reduce el porcentaje de agua absorbida y el coeficiente de expansión térmica (CTE) en la dirección de flujo.

Además de las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica, la resistencia al fuego y las propiedades como polímeros barrera de los nanocomposites polímero/arcilla mejoran mediante la inclusión de nano-refuerzos. Por ejemplo, Ogasawara y colaboradores han medido la permeabilidad del helio en nanoarcillas para aplicaciones potenciales como depósitos de hidrógeno líquido y en pilas de combustible.

La adición de nano arcilla a la resina epoxi disminuyó considerablemente la permeabilidad al gas, cuando se comparó con la resina epoxi sin reforzar. Los resultados están en concordancia con la teoría de Hatta-Taya y se demostró que la dispersión de las laminillas es más efectiva que los refuerzos esféricos o en forma de fibras cuando se desea mejorar la propiedad barrera de un material polimérico.

Las láminas de grafito exfoliado tienen el mismo espesor que la arcilla exfoliada. En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades de ambas. Las láminas de grafito exfoliado presentan elevados valores del módulo de tracción, resistencia a la tracción y conductividad térmica, mientras que la resistividad eléctrica es más baja si se compara con las láminas de arcilla. La baja resistividad eléctrica del grafito exfoliado facilita la conductividad de los materiales compuestos poliméricos cuando se alcanza el contenido en peso correspondiente al umbral de percolación de la fase conductora.

	Lámina de grafito	Lámina de arcilla
Estructura física	$\sim 1 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$	$\sim 1 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$
Módulo de tensión (GPa)	1000	170
Resistencia a la tracción (GPa)	10-20	1
Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	$\sim 50 \cdot 10^{-6}$	$10^{10}-10^{16}$
Conductividad térmica (W/mK)	3000	0.67
CTE	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$	$8-16 \cdot 10^{-6}$
Densidad (g/cm^3)	2.0	2.5-3.0
D-distancia (nm)	0.34	1.85

Tabla 1: Propiedades de estructuras laminares de grafito y arcilla exfoliadas.



Song y colaboradores estudiaron nanocomposites de grafito/PAN y demostraron que la concentración de tensiones, alineadas con la carga de tracción axial, en el extremo de las láminas de grafito disminuye al aumentar el espesor de la lámina. Los materiales poliméricos a los que se ha adicionado pequeñas cantidades de grafito poseen muchas aplicaciones prácticas debido al elevado aumento de conductividad eléctrica que presentan. Estas aplicaciones incluyen entre otras, equipos de protección individual (pantallas protectoras), ordenadores, equipos electrónicos, pinturas electrostáticas para automóviles y revestimientos poliméricos para cables eléctricos.

Los materiales compuestos nano arcilla/polipropileno se utilizan como partes funcionales en automóviles. Un ejemplo de ello es General Motors que invierte aproximadamente 979.00 euros/año en materiales nanocompuestos.

2.5.2.3. Materiales compuestos reforzados con nano fibras.

Las nano fibras de carbono (CNF) se han utilizado para reforzar una amplia variedad de polímeros, entre ellos: polipropileno, policarbonato, nylon, poliéster sulfona, polietilentereftalato, poli (sulfuro de fenileno), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y resinas epoxi. Las fibras de carbono presentan diferentes morfologías, desde estructuras desordenadas tipo bambú hasta otras altamente ordenadas. Las nano fibras de carbono típicamente tienen un diámetro del orden entre 50-200nm. Wei y Srivastava han estudiado las propiedades mecánicas de nano fibras de carbono y sus propiedades asociadas dan lugar a una amplia dispersión de resultados experimentales en la caracterización y procesamiento de los materiales compuestos con nanofibras. La mayoría de los factores clave asociados al procesamiento, caracterización y modelado de nanocompuestos con nanofibras de carbono, tales como la dispersión y adhesión, son similares a las de los nanocompuestos con nanotubos de carbono que se discuten en la siguiente sección.

2.5.2.4. Materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono.

Según los estudios realizados por Thostenson y colaboradores, la morfología de los nanotubos de carbono se define por la orientación y la magnitud del vector quiral en una lámina de grafito, que se cierra para formar nanotubos nanocapa (SWCNT), que consisten en un único cilindro.

A partir de estas observaciones, (hace más de una década), numerosos investigadores han estudiado las excepcionales propiedades físicas y mecánicas que poseen los nanotubos de carbono.

Las sorprendentes propiedades térmicas y eléctricas combinadas con su elevada rigidez específica y resistencia, así como la elevada relación de aspecto han estimulado el desarrollo de



materiales compuestos reforzados con nanotubos, tanto para aplicaciones estructurales como funcionales.

2.5.3. Preparación de nanocomposites.

La fabricación de nanocomposites de matriz polimérica es una tarea compleja a la que se están dedicando grandes esfuerzos. Se han utilizado una gran variedad de técnicas de procesamiento para obtener dichos materiales, entre las que se incluyen, mezclado en fundido, polimerización in situ, etc. Es difícil encontrar una técnica universal para obtener nanocomposites poliméricos debido a las diferencias físicas y químicas entre cada sistema. Cada sistema polimérico requiere unas condiciones de procesamiento particulares, basadas en la eficiencia de procesamiento y en las propiedades del producto deseado.

Por ejemplo Vollenberg y Hiekens prepararon nanocomposites por mezclado de partículas de carga con una matriz polimérica. Las matrices poliméricas que utilizaron fueron, poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), policarbonato (PC) y polipropileno (PP) y como cargas partículas de alúmina de tamaños 35 y 400 nm y fibras de vidrio de 4, 30 y 100 μm de diámetro. La fracción en volumen de partículas osciló entre 0 y 25% en los materiales compuestos. La preparación de las muestras consistió en disolver los polímeros en un disolvente polar y mezclarlo con las partículas o fibras durante varias horas. Después la mezcla se vertió sobre una gran superficie para evaporar el disolvente y posteriormente se secó a vacío a 100°C . De esta manera se prepararon polímeros con una fracción en volumen de partículas del 30%. Para lograr las fracciones en volumen de partícula deseadas, se añadió a esta mezcla inicial polímero virgen.

Chan y colaboradores obtuvieron nanocomposites con polipropileno (PP) y carbonato cálcico (CaCO_2) por mezclado en fundido de los componentes. Previamente los materiales se secaron a 120°C en un horno y después se enfriaron hasta alcanzar temperatura ambiente.

En una primera etapa, se añadió un antioxidante al polipropileno. Las nanopartículas de CaCO_3 , de 44 nm de diámetro, se añadieron lentamente y se mezclaron durante un intervalo de tiempo fijo, una vez se completó la adición de todas las nanopartículas. Con esta técnica se obtuvieron muestras con una buena dispersión a bajas fracciones en volumen de carga, 4,8% y 9,2%; pero se formaron agregados con mayores contenidos. La técnica de mezclado en fundido para producir nanocomposites es una de las más empleadas.

Uno de los factores clave en la preparación de nanocomposites de matriz polimérica es la dispersión de las nanopartículas en la matriz del polímero. Rong y colaboradores injertaron monómeros de estireno en nanopartículas para producir una mejor dispersión. Utilizaron polipropileno isotáctico como matriz y, como cargas, SiO_2 de 7 nm de diámetro, aproximadamente. Las partículas se calentaron para eliminar el agua absorbida en la superficie. Luego, éstas se mezclaron con uno de los monómeros y el disolvente. Esta mezcla se irradió y el disolvente se eliminó. Las muestras se obtuvieron por adición del polipropileno en un mezclador y por moldeo por extrusión. Con esta técnica se obtuvieron nanocomposites sin agregados y, además, con una elevada interacción interfacial entre la partícula y la matriz polimérica.



La polimerización in situ es otra técnica que se ha utilizado para obtener nanocomposites de matriz polimérica. Se trata de un método en el cual las partículas se dispersan primero en el monómero y después la mezcla se polimeriza. Yang y colaboradores prepararon nanocomposites con poliamida-6, como matriz polimérica, y sílice como carga. Primero las partículas se secaron para eliminar el agua absorbida en la superficie. Después, las partículas se mezclaron con g- caproamida y, al mismo tiempo, se añadió el iniciador apropiado para iniciar la polimerización. La mezcla se polimerizó a alta temperatura bajo nitrógeno. Con esta técnica se obtuvieron muestras bien dispersas cuando las cargas eran aproximadamente de 50 nm de diámetro, sin embargo se formaron agregados con partículas más pequeñas, las cuales, en ausencia de un estabilizante favorecieron que se produjera segregación de las nanopartículas. Ash y Siegel han preparado también por polimerización in situ nanocomposites de matriz poli (metacrilato de metilo) (PMMA) y como carga alúmina, alcanzando una buena dispersión en toda la matriz polimérica.

Para los nanocomposites de arcilla, la elección específica de las etapas de procesado depende de la morfología final requerida en el material compuesto, por ejemplo, forma exfoliada o intercalada. Cuando la arcilla está intercalada, las moléculas de polímero se introducen entre las láminas ordenadas de la arcilla dando lugar a un aumento de la distancia entre láminas, pero manteniendo todavía el orden. Por otro lado, cuando la arcilla dando lugar a un aumento de la distancia entre láminas, pero manteniendo todavía el orden. Por otro lado, cuando la arcilla está exfoliada, las láminas están separadas y están distribuidas dentro de la matriz. Los nanocomposites intercalados se obtienen, generalmente, por mezclado en fundido o por polimerización in situ. La capacidad de exfoliación depende de la naturaleza de la arcilla, del proceso de mezclado, y de los agentes usados para el curado. La estructura final del material compuesto de arcilla depende del grado de intercalación y exfoliación.

J. González-Benito y colaboradores ⁽¹⁾ mezclaron mediante molienda mecánica de alta energía nanopartículas de sílice de diámetro medio de 14 nm con polimetilmetacrilato. Con este novedoso método se lograron dispersiones excelentes hasta cargas del 10% en peso de nanopartículas. El único inconveniente, o no, es la alteración del polímero por escisión de cadenas.

2.5.4. Propiedades de los nanocomposites.

A pesar de que hay muchos trabajos experimentales en el área de los nanocomposites de matriz polimérica, todavía no hay un consenso de cómo las inclusiones nanoscópicas afectan a las propiedades del material.

Se debe, en parte, a la novedad de esta área; a los desafíos, todavía por resolver, en el procesado de los nanocomposites; a la falta de sistemática en los resultados experimentales y a la escasez de los estudios teóricos.



2.5.4.1. Propiedades mecánicas.

Chan y colaboradores estudiaron materiales compuestos con matriz de polipropileno (PP) y nanopartículas de carbonato cálcico (CaCO_3). La adición de nanopartículas de CaCO_3 a una matriz de PP produjo un aumento en el módulo elástico comparado con el de la matriz pura. El módulo aumenta con el contenido de nanopartículas. El efecto contrario se encontró para la tensión de fluencia y la resistencia a la tracción de los materiales compuestos; ambos valores fueron más altos que para el polipropileno puro y disminuyen cuando la fracción en volumen del CaCO_3 aumenta. La deformación a rotura no cambió mucho entre los diferentes sistemas.

Los nanocomposites reforzados con arcilla han captado la atención de forma considerable en los últimos años. Shelley y colaboradores estudiaron varios sistemas de poliamida-6 con láminas de arcilla (2% y 5% de fracción en peso). El tamaño de las láminas era de $1\text{nm} \times 10\text{nm} \times 10\text{nm}$. Las interacciones entre la matriz y las inclusiones son buenas debido a la polaridad de la matriz. Con esta configuración el módulo elástico efectivo aumentó para ambas formulaciones (2% y 5%). Para la fracción de peso más pequeña (2%), el aumento en el módulo elástico efectivo fue del 40% sobre el módulo del sistema polimérico puro. Mientras que el composite con la fracción en el peso más alta (5%), el módulo efectivo aumentó en un factor de dos respecto al del polímero puro. Además, la tensión en el punto de fluencia también aumentó para ambos contenidos, produciéndose el mayor aumento para la concentración de carga más alta. La otra propiedad estudiada fue la deformación a rotura.

El nanocomposite con 2% de carga presentó un valor de deformación a rotura en la dirección longitudinal mayor que la del sistema puro, pero un valor similar en la dirección transversal. Al aumentar el contenido de carga disminuye la deformación a rotura del nanocomposite, en ambas direcciones, respecto al sistema puro.

Las propiedades de los nanocomposites están altamente relacionadas con su microestructura. Luo y Daniel estudiaron los nanocomposites epoxi-arcilla (silicatos) y encontraron que el caso ideal de máxima rigidez y propiedades térmicas se lograba mediante exfoliación completa y dispersión. Normalmente, en la preparación de nanocomposites con arcillas lo que se consigue es una intercalación y exfoliación parcial.

La propuesta general más aceptada en la literatura es que los sistemas exfoliados tienen mejores propiedades mecánicas, en particular, módulos elásticos más altos, que los nanocomposites intercalados.

Como en el sistema de poliamida-arcilla, la tensión de fluencia aumenta con el aumento del contenido de carga y también aumenta ligeramente con la disminución del tamaño de partícula. La deformación a rotura sigue la tendencia contraria, tal que disminuye considerablemente con el aumento de la fracción en volumen y la disminución en el tamaño de partícula.

De los ejemplos mostrados en este apartado, es posible extraer algunas conclusiones sobre las tendencias en el comportamiento de los nanocomposites de matriz polimérica, basándose en la naturaleza de dicha matriz, en particular, en la naturaleza cristalina o amorfa del polímero y



en la interacción entre la carga y la matriz. El módulo elástico tiende a aumentar con la fracción de volumen de las inclusiones. En algunos sistemas, hay una fracción de volumen crítica a la cual se forman agregados y el módulo disminuye. En general, hay también un aumento en el módulo cuando el tamaño de las partículas decrece. La interacción entre la matriz y la carga juega un papel importante en los efectos de las nanopartículas sobre las propiedades del material compuesto. En los sistemas poliméricos que tienen un alto grado de cristalinidad, el aumento en el módulo, a medida que disminuye el tamaño de partícula, es más acusado en sistemas con pobre interacción entre la carga y la matriz a diferencia de aquellos que presentan buena interacción. Sin embargo, la interacción carga-matriz no ejerce una gran influencia en el módulo.

Las conclusiones sobre el efecto de nano cargas en la tensión de fluencia son diferentes a las presentadas para el módulo elástico. Para materiales compuestos con buena interacción entre la carga y la matriz, la tensión de fluencia tiende a aumentar con el aumento de la fracción en volumen y la disminución del tamaño de partícula, de modo parecido el aumento del módulo bajo las mismas condiciones.

El modelo cambia cuando hay una pobre interacción entre la matriz y las partículas. La adición de nanopartículas con pobre interacción con la matriz produce una disminución en la tensión de fluencia, comparada con la matriz pura, independientemente de la concentración o tamaño de la carga.

La tensión máxima sigue un modelo similar al de la tensión de fluencia; generalmente, aumenta en sistemas poliméricos (cristalinos y amorfos) con una buena interacción carga-matriz y aumenta al disminuir el tamaño de partículas. No hay una tendencia uniforme en cuanto a la influencia del contenido de partículas en la tensión máxima. Una pobre interacción entre la carga-matriz conduce a una disminución en el máximo y en la tensión de fluencia cuando se compara con el sistema matricial puro.

El comportamiento en el cambio de la deformación a rotura para nanocomposites, así como la tensión de fluencia máxima es diferente dependiendo del sistema. En este caso, sin embargo, la naturaleza de la matriz polimérica tiene mayor influencia que la interacción carga-matriz. En general, la adición de las nanopartículas a un polímero cristalino o semicristalino, independientemente de la interacción carga-matriz, reduce la deformación máxima. La tendencia opuesta aparece para polímeros amorfos: Un aumento en la deformación a rotura coincide con una disminución en el tamaño de partícula.

2.5.4.2. Propiedades viscoelástica.

En general, las propiedades viscoelásticas tienden a ser más altas en nanocomposites que en los sistemas poliméricos puros. Cuando hay una buena interacción carga-matriz, el módulo de almacenamiento generalmente aumenta con el aumento de la fracción en volumen. El módulo tiende a aumentar cuando el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, en esta área para materiales compuestos con interacciones carga-matriz débiles las referencias son más escasas.



En general, el módulo de almacenamiento tiende a aumentar con la presencia de nanopartículas en un material compuesto.

La morfología del material (exfoliación, intercalación o matriz entrecruzada en contraposición a la matriz no entrecruzada) tiene un efecto significativo sobre las propiedades viscoelásticas de los nanocomposites. En nanocomposites de polipropileno modificado-silicatos laminados, las morfologías exfoliadas presentaron mayor viscosidad compleja; mientras que en el flujo de cizalla se produce la mayor caída de la viscosidad compleja, debido al alimento de las láminas de arcilla. El módulo de almacenamiento dinámico muestra un comportamiento similar. El procesado en fundido de nanocomposites arcilla-nylon mejora la intercalación cuando se emplea velocidad de cizalla baja, mientras que una mayor cizalla aumenta la exfoliación asociada con un descenso en la viscosidad del fundido.

2.5.4.3. Cristalinidad.

La cristalinidad se ve poco afectada por la adición de nanopartículas, en general. Esto se ha observado también en materiales compuestos de polipropileno- SiO_2 , tratadas con polímeros injertados, donde la nucleación debida a las nanopartículas fue muy baja.

Podría haber algunos cambios en sistemas nanocomposites específicos, pero en general no se observaron grandes diferencias en la cristalinidad de nanocomposites en comparación con los polímeros puros, en cualquiera de los sistemas estudiados. Por otro lado, la adición de partículas tiene una gran influencia en la temperatura de transición vítrea. Cuando hay una interacción carga-polímero buena, la temperatura de transición vítrea tiende a aumentar con una disminución en el tamaño de las partículas para polímeros amorfos. Para polímeros cristalinos, la temperatura de transición disminuye con un aumento en la concentración de partículas. Para un sistema amorfo con una interacción interfacial carga-polímero pobre, la temperatura de transición vítrea disminuye, en general.

2.5.4.4. Cambio densidad/volumen.

Es lógico que la densidad de un material compuesto sea más alta que la densidad de un sistema polimérico puro. Típicamente, las inclusiones tienen mayor densidad que el polímero, conduciendo a densidades más altas para el material compuesto.

En general, las inclusiones nanométricas afectan al volumen de un material compuesto más que las micrométricas. El volumen para el material compuesto es más alto para un nanocomposite que para un microcomposite con el mismo peso de carga y de polímero. Es importante señalar que estos resultados se refieren únicamente a materiales compuestos con una interacción carga-polímero relativamente buena.



2.5.4.5. Luminiscencia.

En la actualidad, las nanopartículas luminiscentes más importantes son las nanopartículas semiconductoras basados en sulfuros, seleniuros, o telururos de zinc y cadmio.

Ciertos óxidos aislantes (HfO_2) muestran luminiscencia cuando se recubren con m-PMMA. Para los núcleos de óxidos aislantes, tales como HfO_2 , ZrO_2 , y Al_2O_3 , la intensidad de luminiscencia aumenta con la absorción UV en el núcleo cerámico. En contraste con la intensidad, la longitud de onda del máximo de intensidad de luminiscencia no depende del núcleo de óxido.

En principio resulta asombroso que la combinación de dos materiales no luminiscentes muestre una relativa alta luminiscencia en un material compuesto. Este comportamiento se ha explicado debido a la presencia del grupo carbonilo del PMMA en la superficie de la partícula como responsable de la luminiscencia de estos nanocomposites.

Como la gama de colores que presentan los nanocomposites óxido/m-PMMA es limitado, se diseñaron un nuevo tipo de nanocomposites luminiscentes. Este nuevo material compuesto consiste en un núcleo cerámico, una capa monomolecular de un compuesto luminiscente orgánico, y un recubrimiento polimérico que permite proteger y ajustar las propiedades de la superficie según las demandadas. Se podrían esperar las siguientes ventajas de este nuevo tipo de materiales compuestos:

- Amplia gama de posibles colores basados en la enorme cantidad de compuestos luminiscentes comercialmente disponibles.
- Modificación de la excitación y emisión de los núcleos cerámicos.
- Combinación de diferentes propiedades mediante una adecuada selección del núcleo y de materiales de recubrimiento.
- Modificación de las propiedades de la superficie mediante selección de un polímero según las demandas.

2.5.4.6. Resistencia a la llama.

En general, la resistencia contra el fuego mejora en los nanocomposites, en comparación con la del polímero puro. No existe una influencia acusada de las condiciones de procesado, a diferencia de lo que ocurre con las propiedades dinamo-mecánicas, donde la obtención de nanocomposites con diferentes relaciones de aspecto entre la fase orgánica e inorgánica puede dar lugar a mejora de las propiedades mecánicas o a efectos opuestos con deterioro de éstas. El mecanismo implicado en la mejora de las propiedades de resistencia frente a la llama en nanocomposites se basa en la actuación de la red inorgánica como barrera; mientras que para conseguir un refuerzo del material polimérico, probablemente, resulta necesario establecer una interfase con interacciones específicas (compatibilización), que permita un gradiente de propiedades.



REFERENCIAS.

1. J. Gonzalez-Benito, G. Gonzalez-Gaitano. *Macromolecules* , Vol. 41, 4777-4785, (2008).
2. M^a Jesús García-Casas, Teresa Corrales, Carmen Peinado. *Revista de Plásticos Modernos.*, Vol. 93 Número 608, 145-157 (Febrero 2007).



2.6. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA.

2.6.1. La región infrarroja.

La región infrarroja es aquella parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visibles y microondas. Como se muestra en la Tabla 2 se acostumbra a subdividir dicha zona en tres partes: infrarrojo próximo, infrarrojo medio e infrarrojo lejano.

La región más importante desde el punto de vista práctico, para el químico orgánico, es el infrarrojo medio que está situado aproximadamente entre 4000 y 400 cm^{-1} ($2,5$ - 15mm). El infrarrojo próximo puede considerarse que abarca el intervalo 12500 - 4000 cm^{-1} ($0,8$ - $2,5\text{mm}$) y el infrarrojo lejano 660 - 50 cm^{-1} ($15,15$ - 200mm).

Como acabamos de mencionar, la zona que nos interesa desde el punto de vista de la identificación de un compuesto orgánico es la del infrarrojo medio (4000 - 400 cm^{-1}), que corresponde a las frecuencias de vibración de las moléculas.

Denominación	Intervalo $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Intervalo λ (μm)
INFRARROJO PROXIMO	12500-4000	0,8-2,5
INFRARROJO MEDIO	4000-400	2,5-15
INFRARROJO LEJANO	660-50	15,15-200

Tabla 2: Regiones del espectro infrarrojo.

2.6.2. El espectro.

Un espectro de infrarrojo podemos definirlo como una representación bidimensional sobre una lámina de papel de las características de absorción de una molécula. Normalmente la gráfica del espectro representa una intensidad (absorbancia) frente a la posición (longitud de onda o número de ondas). La información prestada por el eje de abscisas, donde se representa la posición, es de gran utilidad desde el punto de vista cualitativo, mientras que la información del eje de ordenadas, donde se sitúa la intensidad de las bandas de absorción presenta una información de carácter cuantitativo.

Al aumentar la temperatura de una sustancia, ésta emite energía radiante. La radiación emitida es función de la longitud de onda o de la frecuencia y depende de la temperatura y de su



emisividad. Si esta radiación emitida se representa frente a la longitud de onda se obtendría una curva de trazo discontinuo.

Pero si en la trayectoria de la radiación emitida se interpone una molécula orgánica, la curva inicial se transforma en otra caracterizada por una serie de variaciones muy pronunciadas, como consecuencia de que ese producto orgánico ha absorbido unas longitudes de onda de energía específica del haz radiante.

La introducción de nuevas sustancias orgánicas en el haz de material radiante permite observar claramente que ciertas longitudes de ondas se encuentran asociadas a determinadas estructuras de las moléculas absorbentes. Las curvas resultantes difieren unas de otras, en la presencia o ausencia de una banda particular de energía.

En resumen, estos postulados pueden expresarse en los siguientes puntos:

- a) Las sustancias orgánicas presentan frecuencias características de absorción en la región infrarroja.
- b) El espectro de absorción de una determinada sustancia es, generalmente, específico de ella, y sólo de ella.
- c) El espectro de absorción de una mezcla, por lo general, aditivo, es decir, la suma de los espectros individuales de las componentes de la mencionada mezcla.
- d) La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente.

Los puntos anteriores pueden describirse mejor si se relacionan con la estructura de las moléculas consideradas. Los enlaces de las moléculas y la masa de los constituyentes están relacionados de tal modo que las moléculas absorben radiaciones del haz incidente de unas frecuencias características, que corresponden a sus frecuencias normales de vibración. Por ello, las bandas de absorción de un espectro infrarrojo aparecen a frecuencias que corresponden a las de vibración de la molécula considerada.

2.6.2.1. Características.

Las características de una banda de absorción que nos van a permitir la interpretación de un espectro infrarrojo podrían resumirse en tres términos: posición, intensidad y forma.

Posición. Es el punto del eje de abscisas donde aparece la banda de absorción; se expresa siempre mediante un número. Hay cuatro parámetros diferentes que permiten describir la posición de la banda, es decir, que el número antes mencionado puede expresarse en cuatro unidades distintas. Dichos parámetros son: energía, frecuencia, longitud de onda y número de ondas. Las unidades utilizadas en el espectro infrarrojo dependerán del diseño del aparato utilizado para la realización de dicho espectro infrarrojo, en general las más corrientes son la longitud de onda y el número de ondas, que a continuación citamos:



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

La energía y la frecuencia son magnitudes que están íntimamente relacionadas por la ecuación de Planck:

$$E = h \cdot \nu$$

E= energía, expresada en ergios (un ergio equivale a 10^{-7} julios).

h= constante de Planck ($6,62391 \cdot 10^{-27}$ erg.s).

ν = frecuencia en ciclos por segundo (s^{-1} ó Hz)

La frecuencia y la longitud de onda están relacionadas por medio de la igualdad:

$$\lambda \cdot \nu = c$$

λ = longitud de onda, cm

ν = frecuencia, s^{-1}

c= velocidad de la luz ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s)

En la espectroscopia infrarroja la unidad de onda más corriente es el micrómetro (μm) que equivale a:

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$$

El número de ondas, $\bar{\nu}$, es el inverso de la longitud de onda y su unidad de medida es el cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Por último, cabe indicar que un aumento en la longitud de onda produce una disminución de la energía, frecuencia y número de ondas. Asimismo, la disminución de los valores de la longitud de onda provoca un aumento en los valores de la energía, frecuencia y número de ondas.



Intensidad. La intensidad es una medida de la cantidad de energía absorbida por una sustancia, y puede ser determinada mediante el eje de ordenadas del espectro de infrarrojo. Este parámetro puede expresarse en números o letras. En el primero de los casos, el número dependerá del tipo de aparato utilizado, composición de la probeta, preparación de la misma, condiciones de ensayo, etc. En el segundo, la intensidad de una banda de absorción se expresa con los términos *débil, media y fuerte*.

Si la intensidad se presenta como un número, éste indicará el tanto por ciento de *transmitancia* o una *absorbancia*.

La transmitancia, T, puede definirse como la relación entre la energía radiante transmitida por una muestra, P, y la energía radiante incidente sobre dicha muestra, P₀; es decir:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

y el porcentaje de transmitancia, como es lógico, sería:

$$\% T = 100 P / P_0$$

Frecuentemente, sin embargo, en el análisis cuantitativo, se suelen emplear unidades de absorbancia en lugar de porcentaje de transmitancia. La absorbancia, A, puede definirse como el logaritmo decimal del inverso de la transmitancia, esto es.

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{P_0}{P}$$

Forma. La descripción de una banda de absorción en un espectro infrarrojo en lo referente a su forma se expresa por letras, y no por números. Las palabras utilizadas son generalmente las siguientes: *ancha, estrecha, aguda, etc.*



2.6.3. Vibraciones moleculares.

Pueden encontrarse dos categorías básicas de vibraciones: de **tensión** y de **flexión**.

Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. A medida que los átomos se acercan unos a otros las fuerzas de repulsión aumentan y conforme se separan las interacciones de atracción disminuyen. Este movimiento de alargamiento y compresión alternantes (**tensión**) se parece al de dos esferas sujetas por un muelle.

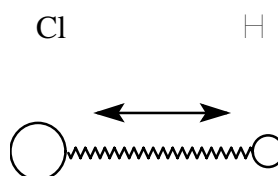


Figura 10: Modo de vibración de tensión

Cuando dos átomos de masa atómica diferente están unidos por un enlace, el átomo ligero se aleja más que el de mayor masa. La absorción de energía infrarroja da por resultado un aumento en la frecuencia de vibración.

Si la molécula es biatómica, tal y como se muestra en la figura anterior (HCl), sólo existe un modo vibracional de tensión pero si la molécula está constituida por más de dos átomos puede haber dos modos vibracionales de tensión, si se tiene en cuenta las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos enlaces C-H del metileno pueden alargarse o contraerse de manera simétrica o no simétrica:

Tensión simétrica. Este modo de vibración tiene lugar cuando los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contraen o se alargan simultáneamente.

Tensión asimétrica. Esta forma de vibración ocurre cuando uno de los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contrae mientras que el otro se alarga.

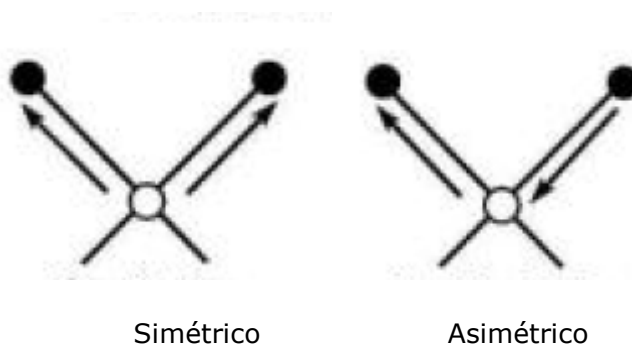


Figura 11: Modos de vibración de tensión.



Además del estiramiento y compresión del enlace hay otros modos vibracionales como el que provoca un cambio en el ángulo de enlace (**flexión**). Esta flexión del enlace modifica las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos átomos de hidrógeno se acercan y se alejan uno de otro, provocando una disminución o un aumento del ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno. Según sea el movimiento de dos átomos respecto a un tercero siempre que haya cambio del ángulo de enlace pueden existir hasta cuatro modos vibracionales de flexión:

Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano:

Flexión simétrica en el plano (“scissors”): En este modo de vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos. Este tipo de movimiento se asemeja la de las tijeras cuando se abren y se cierran.

Flexión asimétrica en el plano (“rock”): En esta vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano.

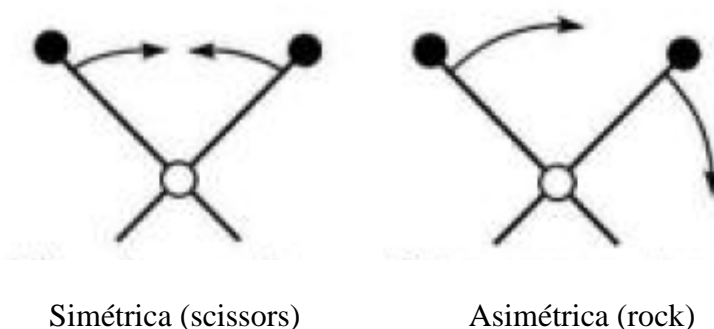


Figura 12: Flexiones en el plano.

Hay dos tipos de vibración si la flexión coloca a los tres átomos implicados fuera del plano original común:

Flexión simétrica fuera del plano (“twist”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.



Flexión asimétrica fuera del plano (“wag”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados.

Flexiones fuera del plano:

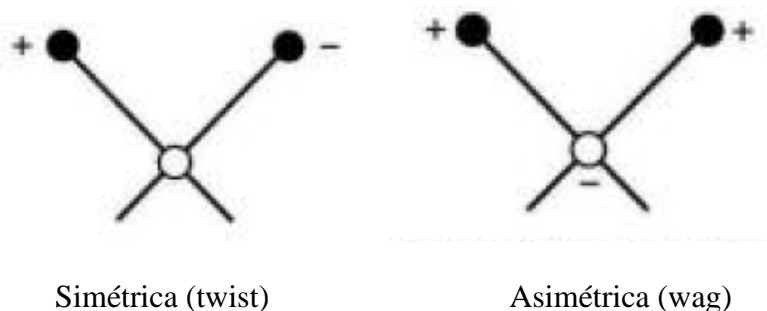


Figura 13: Flexiones fuera del plano.

2.6.4. Espectrofotómetros infrarrojos.

Miden la radiación infrarroja absorbida por las moléculas, lo que ocasiona una modificación en los niveles de energía vibracional; que permite identificar grupos funcionales (átomos enlazados) en la molécula y la identificación de la misma. Dos son los tipos de espectrofotómetros más utilizados, **dispersivos de red**, y **con transformada de Fourier**.

El espectrofotómetro con transformada de Fourier, que es el que hemos utilizado en este proyecto, es un equipo más moderno que el espectrofotómetro dispersivo y presenta una serie de ventajas como las que se citan seguidamente:

- Los espectros se obtienen con gran rapidez, porque se miden simultáneamente la energía absorbida por la molécula a todas las longitudes de onda, en la zona espectral del infrarrojo medio.
- Esta rapidez permite hacer múltiples barridos espectrales para una misma muestra y calcular, posteriormente, la media de todos ellos; con lo que se mejora la relación (señal/ruido).
- La identificación de la longitud de onda que incide sobre la muestra es mucho más exacta, porque se utiliza un láser para el calibrado de la misma.



- El equipo tiene menos elementos a través de los cuales pasa la radiación electromagnética, por lo que la pérdida de intensidad de la radiación en su recorrido hacia la muestra es menor. Esto permite poder detectar absorciones de energía más débiles.

2.6.4.1. El espectrofotómetro IR

Con los espectrofotómetros de rayos infrarrojos (IR) convencionales con monocromador era difícil acceder a la región de 10 a 400 cm^{-1} (IR lejano), por eso los primeros espectrofotómetros de **transformada de Fourier** (TF) se diseñaron para esa región. De cualquier modo este método hoy en día se ha extendido a aparatos que permiten barrer toda la región IR y, en particular, el IR medio que es la de mayor interés. Actualmente los espectrofotómetros IR-TF han desplazado a espectrofotómetros con monocromador (dispersivos).

El **interferómetro**, que sustituye al tradicional monocromador, es la parte esencial espectrofotómetro, pues es el encargado de modular cada frecuencia del infrarrojo con el fin de realizar la transformada de Fourier.

El esquema de un interferómetro consta de un divisor de haz que refleja la radiación infrarroja hacia un espejo fijo y hacia otro móvil. Los dos haces reflejados se recombinan de nuevo en el divisor de haz, interfiriendo constructiva o destructivamente según cual sea el valor de la diferencia de camino óptico entre el divisor y cada uno de los espejos. Por ejemplo, para un desfase $\delta=0, \lambda, 2\lambda, \dots$ los dos rayos interfieren constructivamente y si $\delta=\lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2, \dots$ destructivamente; así, si se va cambiando el valor del desfase suavemente desde cero; se detecta una señal de intensidad modulada como una función cosenoidal.

La señal de salida del interferómetro se denomina interferograma que es la suma de todas las ondas cosenoidales moduladas.

La espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier está basada en: a) el interferómetro de Michelson de barrido aplicable en todo el intervalo de frecuencias - y b) en la transformada de Fourier. El empleo de este tipo de interferómetros modula cada longitud de onda infrarroja a cada frecuencia característica y permite que todas las longitudes de onda alcancen el detector durante el tiempo de medida. Consta de un espejo móvil (4), un espejo fijo (3) y un divisor de haz (C). La radiación de la fuente de infrarrojo (B) es colimada por un espejo (2) y el rayo resultante se divide en el divisor de haz; la mitad del rayo pasa al espejo fijo (3) y la otra mitad se refleja sobre el espejo móvil.

Después de reflejarse, los dos haces se recombinan en el divisor de haz dando lugar a una serie de interferencias constructivas o destructivas en función de la diferencia de caminos ópticos recorridos por los haces o desfase (ξ), si la diferencia de camino entre ambos haces es un múltiplo de la longitud de onda de la radiación, al recombinarse darán lugar a una interferencia constructiva, y la intensidad que llega a la muestra y al detector será máxima, por



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

el contrario, si la diferencia de camino es un número semientero de longitud de onda, entonces la interferencia será destructiva y la intensidad detectada será mínima.

Para una velocidad de espejo constante la intensidad de la radiación emergente, a una longitud de onda particular, se modula sinusoidalmente de manera regular. En el caso de una fuente de banda ancha el rayo emergente es una mezcla compleja de modulación de frecuencias que, después de pasar a través del compartimento de la muestra, se enfoca sobre el detector (G). La señal de este detector se muestrea a intervalos precisos durante el barrido del espejo. Tanto la rapidez de muestreo como la velocidad del espejo se controlan mediante una señal de referencia incidente en un detector (E), que se produce por la modulación de un rayo láser de helio-neón (A).

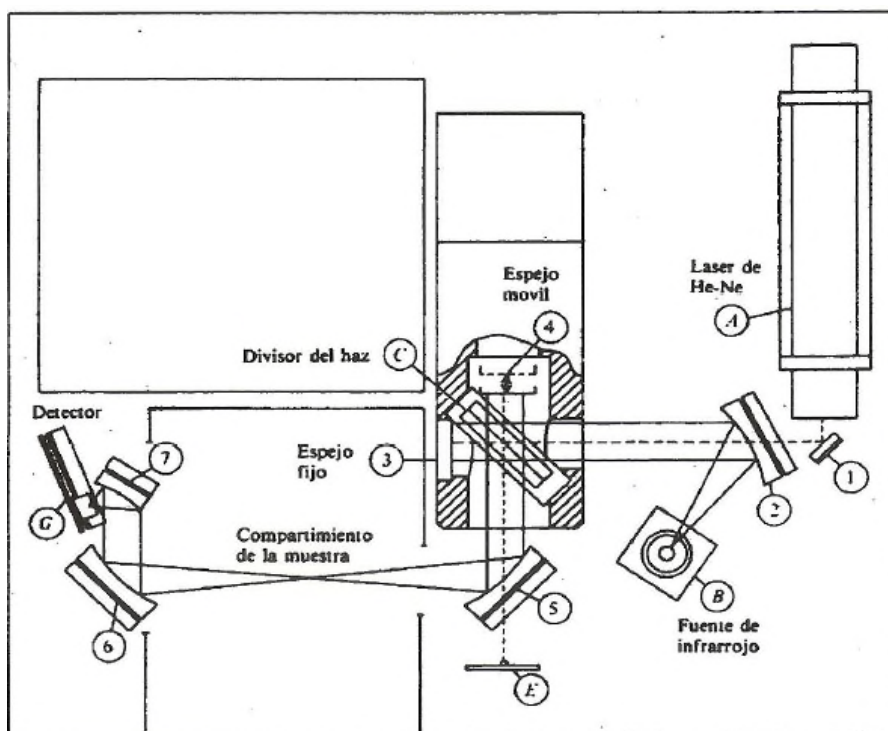


Figura 14: Esquema de un espectrómetro interferométrico (no dispersivo) de transformada de Fourier: diagrama de la trayectoria óptica.

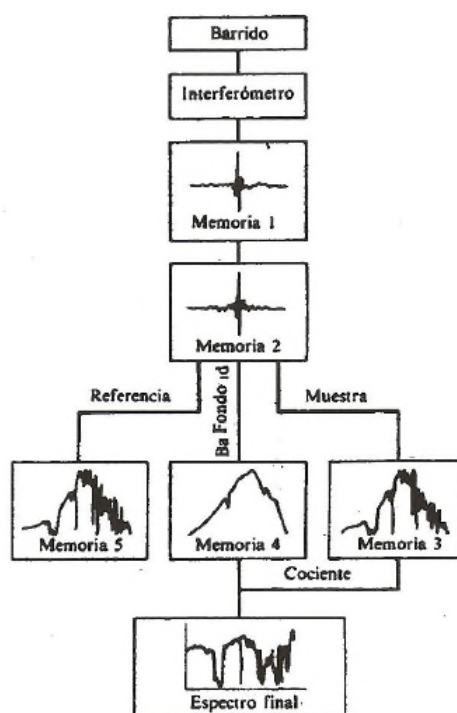


Figura 15: Esquema de un espectrómetro interferométrico (no dispersivo) de transformada de Fourier: diagrama de bloques de las funciones del instrumento.

La señal resultante en el detector (G) se conoce como interferograma (que se almacena en la memoria 1) y contiene toda la información requerida para reconstruir el espectro por medio de un procedimiento matemático conocido como transformada de Fourier.

La resolución de un espectrómetro con transformada de Fourier viene dada por:

$$R = \frac{1}{\xi_{\max}} \text{ cm}^{-1}$$

La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie de la curva obtenida (interferograma). La transformada está constituida por el sumatorio de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de ordenador este tedioso cálculo matemático se simplifica y se obtienen resultados exactos y rápidos de la frecuencias elementales contenidas en el interferograma. La transformada de Fourier (o desarrollo en serie de Fourier) del interferograma es el espectro ordinario obtenido por aparatos convencionales IR.



En efecto, el interferograma contiene la absorción completa de la muestra descrita para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de intensidad luminosa. El interferograma más sencillo corresponde a una radiación monocromática (una sola frecuencia), obteniéndose una curva función coseno de la frecuencia correspondiente. En cualquier interferograma cada punto contiene datos de todas las frecuencias que contiene el espectro completo y no de una sola frecuencia como en el espectro ordinario.

Así la información de una señal con forma de coseno en el detector (interferograma más simple) sería mostrada después de la trasformada como una sola línea de un número de onda particular (luz monocromática de una sola frecuencia). Pero cualquier interferograma común es el resultado de la combinación de múltiples frecuencias que con la TF es posible descubrir.

2.6.4.1.1. Ventajas del método.

Las ventajas de este método de IR-TF son básicamente dos:

- Mejorar la resolución de los espectros.
- Obtener mayor sensibilidad.

La mejora de sensibilidad es consecuencia de una mayor energía de flujo del haz de luz hasta llegar al detector y de la mejora de la relación señal/ruido (S/N) por promediación de interferogramas. Es tan notable el avance de sensibilidad que en el momento en que tecnológicamente se pudieron hacer interferómetros de Michelson baratos y precisos prácticamente todos los espectrofotómetros comerciales IR en la actualidad son IR-TF.

2.6.5. Aplicaciones analíticas.

La espectroscopia infrarroja tiene aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido en la identificación de compuestos orgánicos, debido a que no existen, teóricamente, dos compuestos que absorban exactamente en las mismas frecuencias.

La espectroscopia de infrarrojo, como técnica cuantitativa, tiene su principal aplicación en el análisis de contaminantes atmosféricos provenientes de los procesos industriales.

Por lo que respecta al **análisis cualitativo**, la identificación de un compuesto se hace a partir del estudio sistemático del espectro correspondiente, según se indica a continuación.

Se empieza por **identificar los grupos funcionales** (enlaces químicos de la molécula); para ello, se hace uso de un gráfico de correlación, o tabla de grupos funcionales, donde aparecen las frecuencias en cm^{-1} a las que es previsible la aparición de las bandas de absorción de cada uno de los grupos funcionales, sin olvidar que los enlaces próximos pueden modificarlas ligeramente. En todos los casos, es importante tener en cuenta que **si un espectro no contiene la absorción típica de cierto grupo funcional, la molécula no contiene dicho grupo**.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Una vez localizados los grupos constituyentes de la molécula, con el resto de información que se disponga, se establece una hipótesis molecular y se pasa al análisis de la región de **la huella dactilar** (frecuencias $< 1.200 \text{ cm}^{-1}$) en las que se encuentran las bandas características de cada compuesto. En esta zona, pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de las moléculas da lugar a variaciones importantes en los picos de absorción.

La espectroscopia de IR está más centrada en el estudio de compuestos orgánicos. Si no se aplica a los compuestos inorgánicos se debe a que la mayoría de las vibraciones de estos compuestos están por debajo de la frecuencia de 400 cm^{-1} . Sólo algunos compuestos como OH^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , presentan bandas características entre 4.000 y 200 cm^{-1} .

REFERENCIAS.

1. Libro Biblioteca Nacional: "Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopia infrarroja". Juan J. Ortega, López de Prado, Manuel Blanco Fernández.
2. <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA9FQO.pdf>
3. <http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/Tema9.pdf>
4. Conley, R.T. "Espectroscopia infrarroja" Ed. Alhambra, Madrid (1979).
5. Creswell, C.J., Runquist, O.A. y Campbell, M.M. "Análisis espectral de compuestos orgánicos" Ed. Diana, México (1979).
6. Olsen, E.O. "Métodos ópticos de análisis" Ed. Reverté, Barcelona (1990).
7. Skoog, D.A. y West, D.M. "Análisis Instrumental" Ed. Mc Graw Hill, México (1989).
8. D.O. Hummel, ed., Atlas of Polymer and Plastics Analysis, 3rd Ed., Hanser Publishers, New York (1991).
9. Pouchert, C.J., ed., the Aldrich Library of infrared Spectra, 2^a Ed., Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1975.
10. Dean, J.A., Handbook of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1986.

PARTE EXPERIMENTAL



3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. MATERIALES.

3.1.1. Poli (etileno-co-vinilacetato), EVA.

Para preparar los materiales nanocompuestos se utilizó como matriz un polímero termoplástico, Poli (etileno-co-vinilacetato) o EVA. Es un polímero termoplástico formado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. Se designa como EVA (por sus siglas en inglés, Ethylene Vinyl Acetate). Su estructura química aparece representada en la Figura 16.

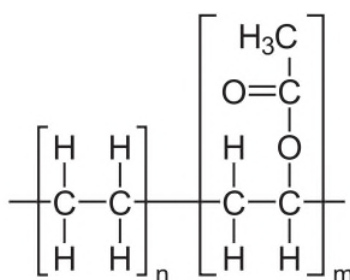


Figura 16: Estructura química del Etileno Vinil Acetato

En particular se utilizó un polímero con una composición del 25% en peso de vinilacetato suministrado por Sigma-Aldrich (Figura 17).



Figura 17: EVA de la marca Sigma Aldrich.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

En la página web del suministrador Aldrich, introduciendo el número de serie del producto, podemos encontrar algunas características del polímero en uso (véase Tabla 3):

Propiedades	Valor numérico	Ensayo/condiciones/norma tiva aplicada
Punto de fusión/punto de congelación	75°C	
Densidad relativa	0,941g/cm ³	25°C
Temperatura de autoinflamación	260°C	
Índice de fusión	19 g/10 min	190°C/2.16 kg
Estabilidad química	200-900 ppm BHT como inhibidor	
Composición	25 wt. % de vinil acetato	
Dureza	28	Shore D, ASTM D 2240
Temperatura de transición (punto de reblandecimiento)	46 °C	Vicat, ASTM D 1525
Coeficiente de expansión (α)	200*10 ⁻⁵ K ⁻¹	

Tabla 3: Propiedades del EVA proporcionadas por la página web de Aldrich.

3.1.2. Dióxido de titanio (TiO_2).

Como nanorelleno en los materiales nanocompuestos se utilizaron nanopartículas de TiO_2 suministradas por Sigma Aldrich (Figura 18). Este material se presenta en forma de nanopolvo de color blanco. Se trata de nanopartículas de estructura tetragonal con unos 100nm de diámetro medio de partícula con un 99.9% de pureza y densidad 3,8 g/cm³. En la Tabla 4 se muestran las propiedades de este material.

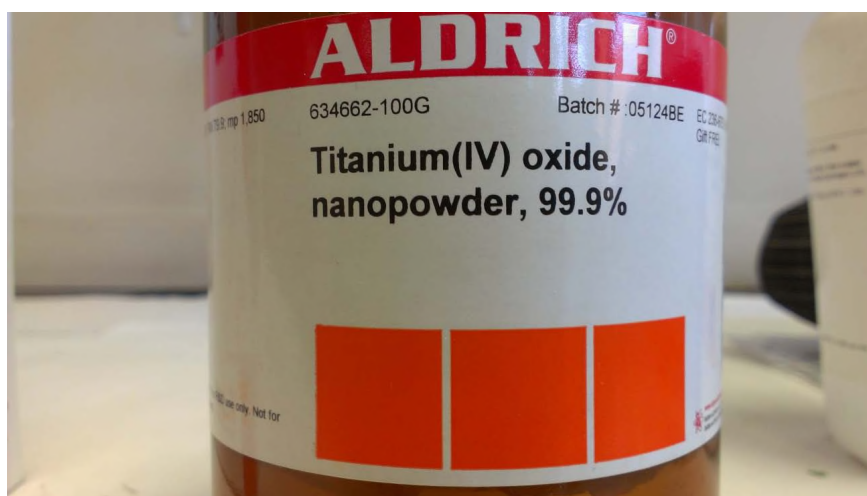


Figura 18: Óxido de titanio (IV) de la marca Aldrich.



Propiedades	Valor numérico	Ensayo/condiciones/normativa aplicada
<i>Punto de fusión</i>	> 350 °C	
<i>Densidad relativa</i>	3.8 g/cm ³	25°C
<i>contenido trazas metálicas</i>	99.9%	
<i>tamaño de partícula</i>	<100 nm <50 nm	(BET) (XRD)
<i>Coeficiente de expansión (α)</i>	$9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	

Tabla 4: Propiedades del TiO₂ comercial suministrado (Sigma Aldrich, Ficha técnica TiO₂).

3.2. PREPARACION DE MATERIALES BAJO ESTUDIO.

Para realizar los estudios por espectroscopia infrarroja los materiales se prepararon en forma de films sobre un soporte de bromuro potásico que es transparente a la radiación infrarroja. Para ello se prepararon suspensiones de nanopartículas de dióxido de titanio en disoluciones de EVA en cloroformo. Para ello, en primer lugar se preparan pastillas de KBr y posteriormente se sumerge en suspensiones de diferente composición. De esta manera, tras la conveniente evaporación del disolvente, se obtienen películas finas de material compuesto con diferentes cantidades de nanopartículas sobre las pastillas de KBr.

En este proyecto se prepararon suspensiones con diferentes cantidades de TiO₂ con el fin de obtener finalmente films de material compuesto con los siguientes porcentajes en peso: 0%, 1%, 2%, 5% y 10%.

Las suspensiones se prepararán de tal manera que la masa total de soluto (EVA+TiO₂) fue de 0,5 g y 15ml de disolvente (cloroformo). El cloroformo fue elegido debido a su alta volatilidad.

Las cantidades de soluto en cada muestra fueron las siguientes:

- 0% en peso de TiO₂ : 0,5gr de EVA.
- 1% en peso de TiO₂: 0,495gr de EVA y 0,005gr de TiO₂.
- 2% en peso de TiO₂: 0,49gr de EVA y 0,01 gr de TiO₂.
- 5% en peso de TiO₂: 0,475gr de EVA y 0,025gr de TiO₂.
- 10% en peso de TiO₂: 0,45gr de EVA y 0,05gr de TiO₂.

Para la realización de estas pastillas es muy importante la limpieza de los utensilios antes y después de la realización de cada pastilla, la limpieza del puesto de trabajo, así como trabajar en todo momento con la indumentaria adecuada, bata y guantes de látex, para evitar resultados no deseados en los análisis.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Para la preparación de las pastillas de KBr pesaremos 100 mg aproximadamente de bromuro potásico. Después se prensa para eliminar el posible contenido de agua de la pastilla ya que el bromuro potásico es una sustancia higroscópica. Se obtienen de este modo unas pastillas totalmente claras que son las que se sumergen en la disolución EVA+ TiO_2 para posteriormente colocarlas en el espectrofotómetro para la obtención del espectro correspondiente.

El proceso de preparación de las pastillas es el siguiente:

1. Se limpia la piedra de Ágata y mortero, echando agua en primer lugar, retiramos el agua con acetona y por último secamos bien con papel, ya que como hemos dicho anteriormente la limpieza de los utensilios es importantísima. Este procedimiento se llevará a cabo antes y después de la realización de cada pastilla.
2. Introducimos la piedra de Ágata en la balanza y una vez estabilizado el peso de la balanza, se pulsa la tecla tarar para poner a cero la balanza igual que hacíamos para pesar EVA y TiO_2 .



Figura 19: Balanza SARTORIUS BASIC

3. Sacamos la piedra de Ágata con la correspondiente muestra de la balanza, y con el mortero machacamos el polvo para hacer el granito lo más fino posible.

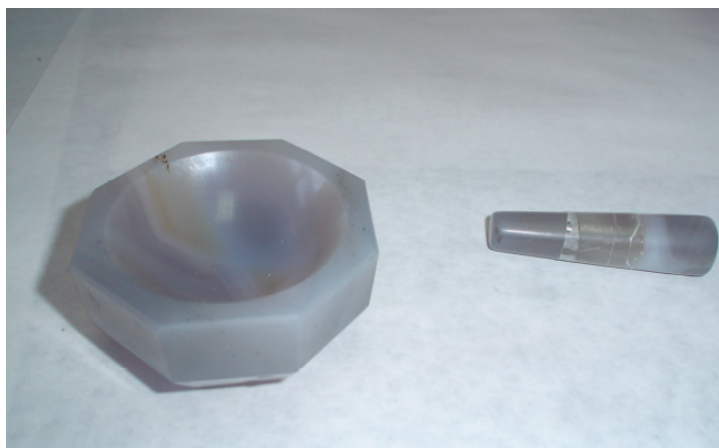


Figura 20: Piedra y mortero de Ágata.

4. Una vez transcurrido un tiempo de molienda de aproximadamente 2 minutos en el mortero de Ágata, se introduce en un troquel. El KBr se deposita sobre la parte del troquel pulida a espejo, la parte más brillante, para que la superficie de la pastilla sea lisa y sin rugosidades para su posterior estudio. Se puede prensar un poco la muestra manualmente haciendo presión con el vástago sobre la muestra, de modo que la mezcla se extienda uniformemente por todo el diámetro.



Figura 21: Troquel SPECAC.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

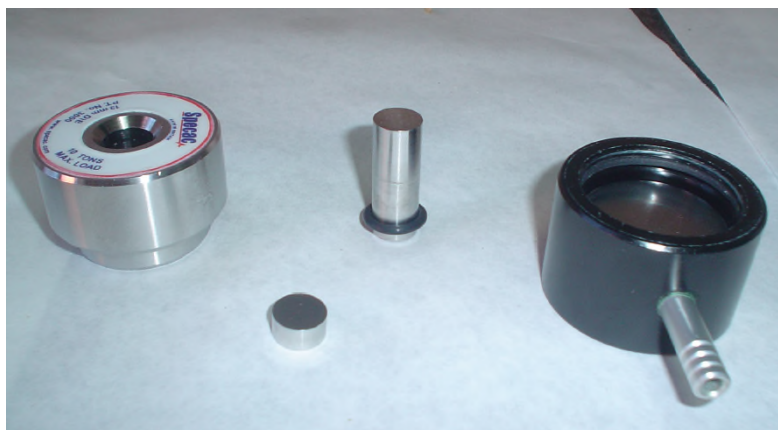


Figura 22: Partes del troquel.

Las características del troquel utilizado son: Troquel Specac de 10 toneladas de carga máxima y de 13 mm de diámetro.

El troquel se lleva a la prensa de la Figura 23, se baja manualmente el pistón hasta que las superficies de éste y el troquel estén casi en contacto y apretar la rueda de la derecha y ayudándonos de una barra (para ejercer mayor fuerza con menos esfuerzo) subir la presión hasta 100 bares, un tiempo aproximado a 5 minutos, al igual que pasaba con el tiempo que permanece el KBr en el mortero de Ágata, sería condición indispensable mantener el mismo tiempo la pastilla en la prensa, para homogeneidad en los resultados. Si la prensa pierde presión, es necesario entonces, mantener la presión constante alrededor de los 100 bares.



Figura 23: Prensa MECAMAQ



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

El modelo de la prensa utilizada es el MC50 y admite una presión máxima de 400 bares.

5. Pasados los 5 minutos que hay que mantener en la prensa. Se saca la pastilla del troquel con ayuda de un recipiente adecuado para ello. Si la pastilla ha salido blanca es porque contiene agua, si sale transparente es señal de que no ha absorbido agua.
6. Por último se limpia el troquel y la piedra de Ágata con agua y acetona y se seca bien para la realización de la siguiente pastilla.

Los pasos a seguir para preparar las disoluciones son los siguientes:

1. Con la pipeta se cogen los 15ml de cloroformo y se añaden en un vial, se cierra bien para evitar su evaporación mientras se pesa el EVA.
2. Para pesar el EVA se utiliza una balanza SARTORIUS BASIC como se muestra en la Figura 19 con un error $\pm 0,0001$. Para realizar la pesada se introduce en la balanza un trozo de papel de aluminio limpio para evitar la contaminación de la muestra, se cierra la puerta de la balanza y una vez estable el peso se da a tarar (puesta a cero de la balanza). A continuación con ayuda de una espátula podemos pesar el EVA.



Figura 24: Balanza SARTORIUS BASIC.

Es importante que cada vez que se cambia de material para tomar medidas se limpie la espátula con acetona y se seque con papel, para evitar contaminar las muestras.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

3. Se añade el EVA pesado anteriormente en el vial con cloroformo y destapado se deja aproximadamente 30min hasta ver como el EVA se hincha.
4. La disolución de EVA y cloroformo se coloca en una placa calefactora con agitador magnético a una temperatura de 40°C durante 2 horas para favorecer la disolución del EVA, posteriormente podemos añadir el dióxido de titanio.
5. Al igual que hicimos en el punto 2 para pesar el EVA procedemos con el dióxido de titanio, se añade el dióxido de titanio una vez pesado al vial con EVA.

Una vez tenemos la suspensión de EVA y dióxido de titanio procedemos a introducir la pastilla de KBr en el vial con ayuda de una pinza, la pastilla se introduce e inmediatamente se saca. La pastilla se mantiene durante 20min secándose, evaporación de disolvente o “casting”.

7. Una vez obtenidas las pastillas, se envuelven en papel de aluminio para que su composición no sufra cambios y se identifica cada una de ellas con su correspondiente etiqueta, como se muestra en la Figura 20.



Figura 25: Pastillas de $\text{EVA}+\text{TiO}_2+\text{KBr}$ envueltas en papel de aluminio.

Este proceso se repite para obtener cada pastilla con su correspondiente composición % en peso de TiO_2 .



3.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

El análisis de las distintas películas de material nanocompuesto se realizó con un equipo de infrarrojo por transformada de Fourier de PERKIN ELMER más concretamente el modelo Spectrum GX de la Figura 26, conectado a un ordenador. Los materiales se estudiaron a distintas temperaturas, para ello se colocaron en el interior de un horno SPECAC diseñado para poderse colocar en el equipo de FTIR (Figura 27). La temperatura se controló con un controlador de temperaturas con precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$ (Figura 28).



Figura 26: Spectrum GX de PELKIN ELMER.



Figura 27: Tubo cilíndrico del espectrofotómetro donde colocamos las pastillas a analizar.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA



Figura 28: Horno conectado al equipo de infrarrojos y capaz de realizar rampas de temperatura.

Para empezar a analizar las distintas pastillas en el equipo de infrarrojo hay que seguir los pasos indicados a continuación:

1. Sacamos el tubo cilíndrico del equipo infrarrojo, que se puede observar en la Figura 28. Dicho tubo tiene una parte con rosca donde se fija una arandela de metal en primer lugar, encima de ésta se coloca una arandela de plástico y a continuación se coloca la pastilla de KBr, de modo que el agujero de las arandelas cubra toda la superficie de la pastilla. Posteriormente, se coloca por encima una segunda arandela de plástico y por encima otra arandela metálica cuyo lado de contacto con la pastilla tiene una superficie rugosa para que la pastilla no se mueva y esto se realiza con sumo cuidado ya que la pastilla a estudiar se puede romper al mínimo contacto brusco.
2. Una vez colocado el tubo cilíndrico en el equipo de infrarrojo realizamos el background con la pastilla de KBr a temperatura ambiente. Se analiza primero el infrarrojo con las pastillas de KBr para saber lo que absorbe para posteriormente restarlo a la muestra de EVA+ TiO_2 con KBr. La realización del background se llevará a cabo siempre antes del ensayo de las pastillas que contienen la mezcla EVA+ TiO_2 en la pastilla de KBr. Para la realización de dicho background se ha utilizado el programa instalado en el ordenador del laboratorio SPECTRUM v2.00.

En primer lugar se inicializa el instrumento para poner todos los datos a cero para a continuación introducir los valores de los parámetros que nos van a indicar las características del barrido. Los valores de los parámetros son los siguientes.

Start: 4000 cm^{-1}

End. 400 cm^{-1}

Resolution: 8 cm^{-1}

Scans: 10

Interval: 1 cm^{-1}



En la Figura 29 se puede observar la pantalla del programa donde se introducen los parámetros que determinan el barrido del background (Scan Background).

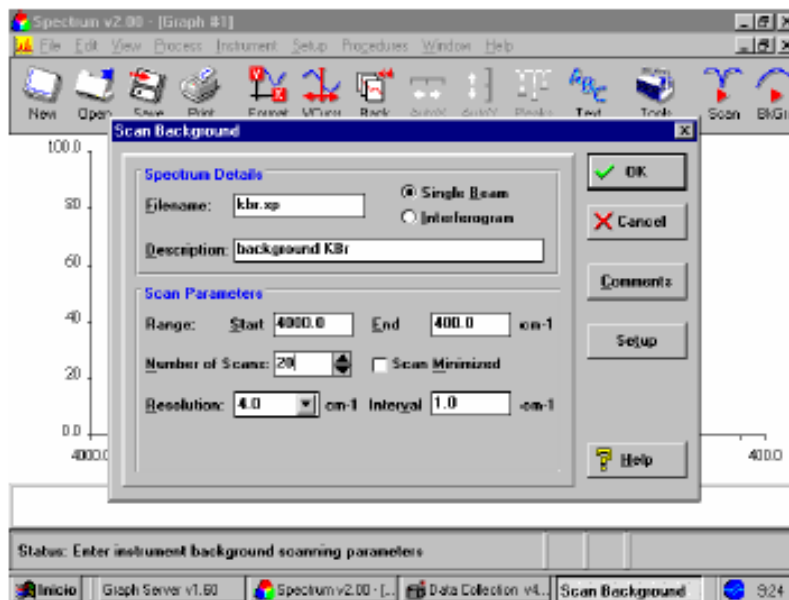


Figura 29: Ejemplo de pantalla del programa SPECTRUM v2.00 donde se introducen los datos del Scan Background. Scan Parameters: infrarrojo medio con rango 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 20 barridos por escáner y resolución de 4 cm^{-1} .

- Finalizada la realización del background se quita del tubo cilíndrico la pastilla de KBr y se realizan los espectros de las muestras a estudiar de EVA+ TiO_2 para los distintos porcentajes de TiO_2 (0%, 1%, 2%, 5% y 10%). El proceso de colocación de esta nueva pastilla es el mismo empleado para la pastilla de bromuro potásico, incluyendo los parámetros de barrido (Scan Parameters). A continuación se muestra una imagen del programa en el cual se introducen los parámetros del barrido de la muestra (Scan Sample).



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

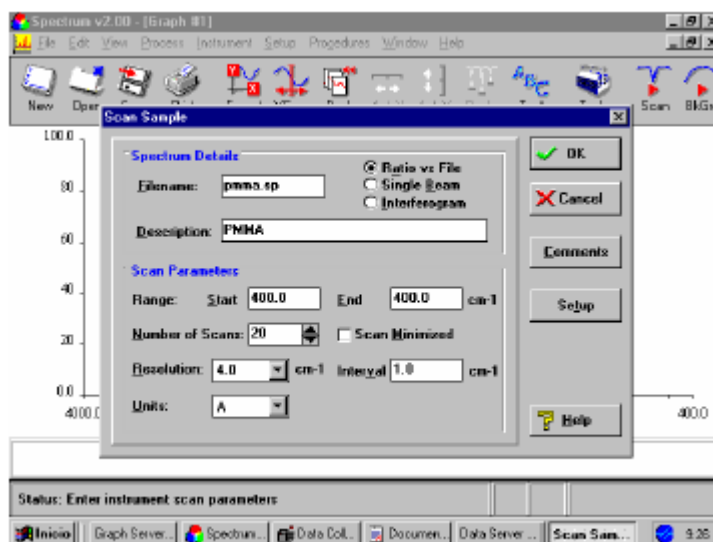


Figura 30: Ejemplo de pantalla del programa SPECTRUM v2.00 donde se introducen los datos del Scan Simple: infrarrojo medio con rango 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 20 barridos por escáner y resolución de 4 cm^{-1} y unidades de Absorbancia (A).

Todos los espectros se van a guardar en formato –sp. que posteriormente cambiaremos a formato –asc. (formato ASCII) para poder trabajar con ellos en el programa ORIGIN.PRO 8.5.

Los espectros infrarrojos para todas las muestras se recogieron en función de la temperatura para estudiar el efecto de la cantidad de nanopartículas en la dinámica molecular del EVA.

4. Antes de dar el ok para que el programa SPECTRUM v2.00 comience con la realización de los espectros, tenemos que haber configurado el horno que controla la temperatura de la muestra, es decir, poner los límites. Los datos introducidos son los siguientes.

Nombre controlador de temperatura: Specac

Tª mínima: 0°C

Tª máxima: 100 °C

Velocidad máxima de calentamiento: 10°/min.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Nombre:	T* mínima:	T* máxima:	Veloc. máx.:	Plo:	Ti:	Tot:	Lcb:	Hcb:	Eliminar:
1 Moulinex	0 °C	220 °C	20 °C/min	11	192	32	0	0	X
2 Neutlus	0 °C	1200 °C	5 °C/min	28	108	13	28	5	X
3 Lenton	0 °C	1600 °C	10 °C/min	25	639	106	0	0	X
4	0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	X
5	0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	X
6	0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	X

Aceptar Añadir

Figura 31: Pantalla de Añadir/Eliminar un horno.

- Después de configurar el controlador del horno se realiza la creación del perfil de temperaturas que debe seguir el horno en segmentos, definido por temperatura inicial, temperatura final y tiempo. Un perfil es una representación gráfica de la temperatura que se desea programar a un horno durante un período determinado de tiempo, donde el eje X representa el tiempo en minutos del tratamiento térmico y el eje Y la temperatura del horno en °C. Nuestro perfil se compone de dos segmentos, un primer con temperatura inicial de 25 °C, temperatura final de 100°C y un tiempo de 60 minutos con una pendiente de 1°C/min, un segundo segmento con temperatura constante de 100°C durante un tiempo de 5 minutos y un tercero de enfriamiento de 60 minutos.

A continuación en la Figura 31 se muestra un ejemplo de un perfil realizado con el programa de control para hornos industriales:

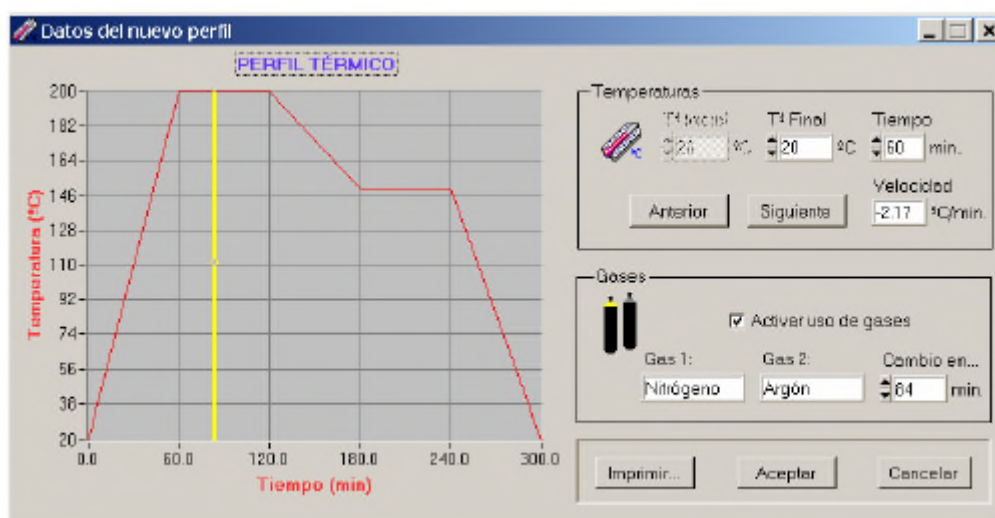


Figura 31: Datos de un perfil nuevo.



6. Una vez creado el background de la pastilla de KBr, preparada la muestra de EVA+ TiO_2 para la realización de los espectros y creado el perfil de temperatura del horno se inicia la realización de los espectros de la muestra con el programa SPECTRUM v2.00 al mismo tiempo que se inicia el perfil de temperaturas creado. Es importante realizarlo al mismo tiempo para que los datos tengan validez y podamos obtener los espectros asociados a sus temperaturas correspondientes.

A continuación se muestra una información más detallada acerca del manual de usuario para la aplicación del control de hornos industriales.

3.4. CONTROL DE HORNO INDUSTRIALES.

Básicamente, la aplicación permitirá la introducción de perfiles térmicos en función de la velocidad ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o fijando la temperatura inicial y final y el tiempo, de esta forma, se elimina la limitación del número de rampas que tienen estos controladores. Además permitirá fijar el día y la hora de inicio del perfil, así como el número de veces que se desea realizar el perfil. En todo momento, la aplicación monitorizará la temperatura real del horno (medida del termopar) y la deseada (introducida en la aplicación), con la posibilidad de salvar las gráficas reales e ideales, así como numerosos datos estadísticos, para su posterior análisis con otras herramientas como *Matlab*, *Excel*... o para la reutilización de los perfiles térmicos.

Aprovechando la versatilidad del ordenador, la aplicación permitirá variar los parámetros del algoritmo de control para obtener la mejor respuesta temporal del horno en cada caso. La temperatura máxima del horno se fijará previamente al diseño del perfil y, como es obvio, dependerá del tipo de horno, siendo las máximas utilizadas en este departamento de 1200°C y 1400°C . La temperatura mínima es la ambiente, puesto que ninguno de los hornos dispone de sistema de enfriamiento.

3.4.1. Pantalla principal.

La pantalla principal de la aplicación *control de hornos industriales* está dividida en varias zonas:

- La **barra de menús**, desde la que se accede a todas las funciones.
- La **barra de herramientas**, en la que se encuentra unos iconos que permiten acceder a las funciones más habituales: cargar un perfil, crear un perfil, etc.
- Un **gráfico**, donde se muestra el perfil cargado por el usuario (en amarillo) al que se le va superponiendo el perfil real (en rojo). Sobre el gráfico aparece el nombre del perfil que se está "ejecutando" y a su derecha **datos adicionales** (Usuario, Comentarios y Fecha/Hora de inicio). Únicamente se puede visualizar el gráfico y los datos de un horno a la vez. Si hay varios perfiles "ejecutándose" simultáneamente, se puede cambiar entre cada uno de ellos con los **botones de selección**. Si se pulsa sobre un botón de selección, el gráfico y los datos cambiarán y aparecerán los del horno seleccionado.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

- Una **fila de controladores**, donde se representa el frontal del controlador con la consigna (en la parte inferior) y la temperatura real (en la parte superior). Encima de cada controlador aparece el nombre del horno que además sirve de **botón de selección** y en su parte inferior el **estado** en que se encuentra.
- Un recuadro con las **opciones** disponibles en función del estado en que se encuentre el horno.

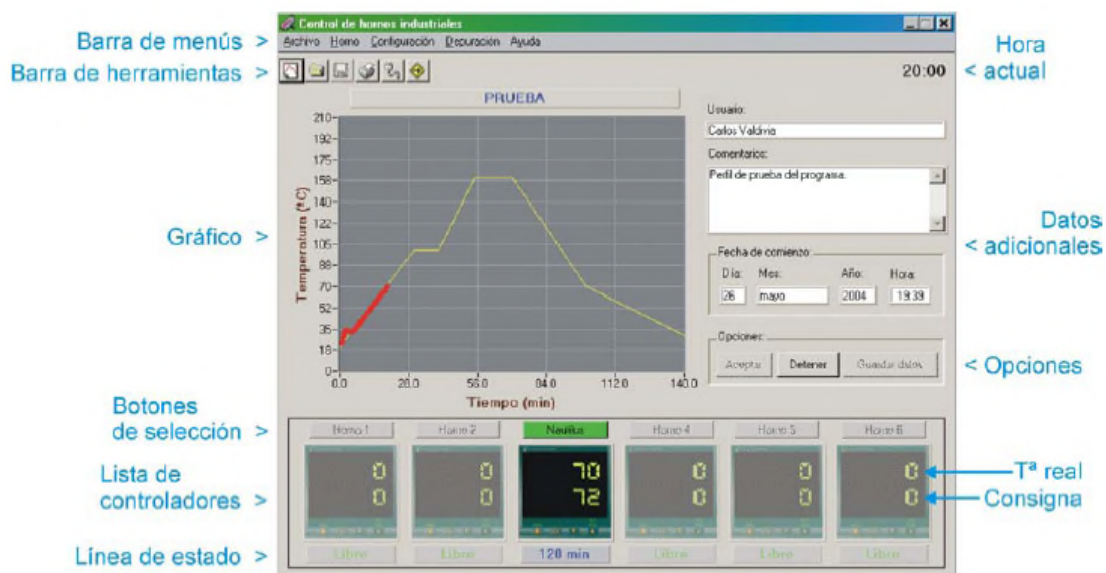



Figura 32: Pantalla principal.


La línea de estado indica la situación del horno correspondiente:

- | | |
|-------------------|--|
| Espera | El horno está esperando la Fecha/Hora de inicio. |
| Calentando | El horno está elevando la temperatura hasta la de inicio. |
| 120 min | El horno está realizando un perfil y le quedan XX minutos para terminar. |
| Fallo | Se ha producido un fallo y el perfil activo está detenido. |
| Pausado | El horno está pausado. |
| Libre | El horno está libre para aceptar un nuevo perfil. |
| Finalizado | Se ha finalizado correctamente la ejecución de un perfil. |



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO₂ Y LA TEMPERATURA

En todo momento se puede imprimir el perfil actual, para ello, en la barra de menús hacer clic en **Archivo, Imprimir gráfico**, o bien pulsar **Ctrl+P** o bien hacer clic en  de la barra de herramientas...

Finalizada correctamente la ejecución de un perfil, los resultados pueden grabarse a disco, para ello, en la barra de menús hacer clic en **Archivo, Guardar datos**, o bien pulsar **Ctrl+G** o bien hacer clic en  de la barra de herramientas...

3.4.2. Perfiles.

3.4.2.1. Definición.

Un perfil es una representación gráfica de la temperatura que se desea programar a un horno durante un período determinado de tiempo, donde el eje X representa el tiempo en minutos del tratamiento térmico y el eje Y la temperatura del horno en °C.

Durante la creación del perfil se especifican las temperaturas que debe seguir el horno en segmentos, cada uno de los cuales, está definido por: temperatura inicial, temperatura final y tiempo. No hay límite en el número de segmentos que pueden introducirse en cada perfil. Un perfil contiene además información referente al uso de gases (nombre de los gases y el instante en el que se produce el cambio), siendo el uso de los gases opcional. Todos estos datos se graban en un fichero con extensión *.per*, el cual, incluye además una cabecera que contiene los siguientes campos:

✓ Nombre del perfil (50 caracteres máximo).
Usuario (30 caracteres máximo).

Comentarios (400 caracteres máximo).

3.4.2.2. Creación.

Para crear un perfil, en la barra de menús hacer clic en **Archivo, Nuevo Perfil**, o bien pulsar

Ctrl+N o bien hacer clic en  de la barra de herramientas...



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Cabecera del nuevo perfil

Nombre del perfil:
Nombre (hasta 50 caracteres)

Usuario:
Usuario (hasta 30 caracteres)

Comentarios:
Comentarios (hasta 400 caracteres)

Aceptar

Cancelar

Figura 33: Cabecera de un perfil nuevo.

Después de introducir los datos de cabecera, hacer clic en ...

A continuación se crean los segmentos de rampas o mesetas (representados como líneas rojas) introduciendo las correspondientes temperaturas y tiempos, añadiendo, si es necesario, el instante en el cual se realiza el cambio de gases (representado por una línea vertical amarilla)...

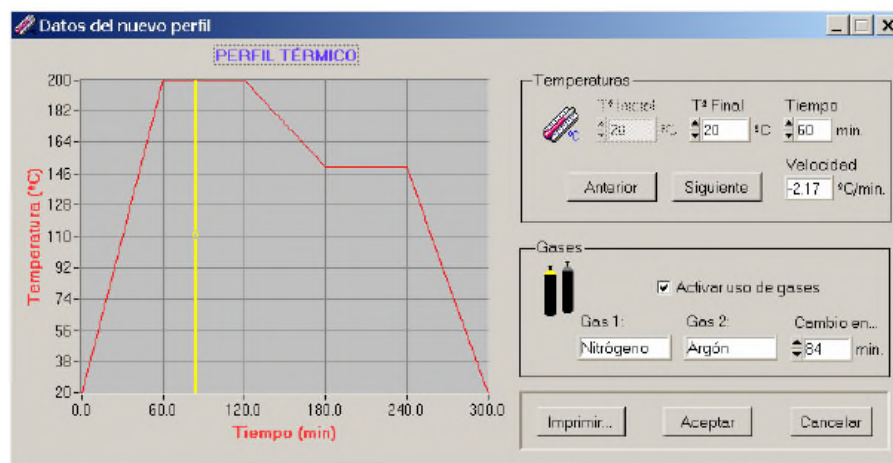


Figura 34: Datos de un perfil nuevo.



Para finalizar se graba a disco el perfil nuevo haciendo clic en

Aceptar

...

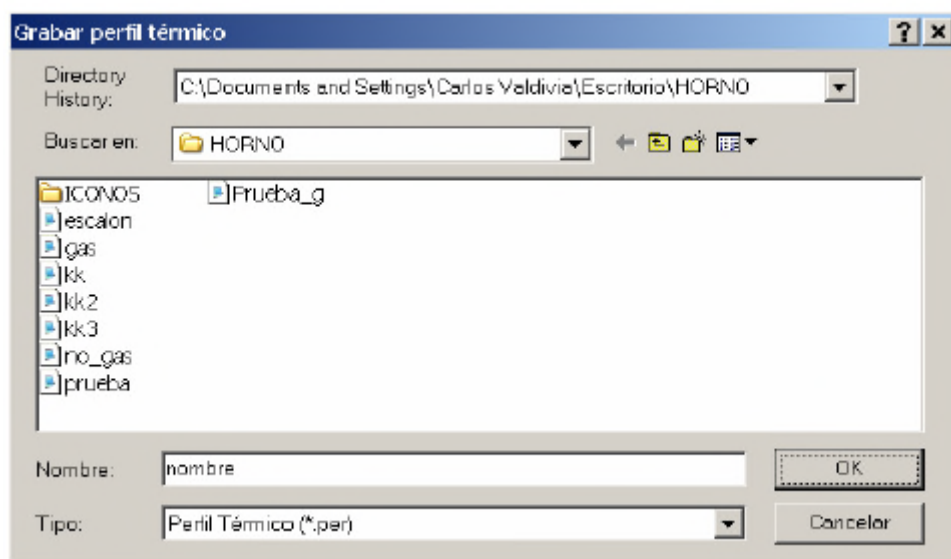


Figura 35: Salvar un perfil nuevo.

3.4.2.3. Edición.

Para editar un perfil ya creado, en la barra de menús hacer clic en **Archivo, Editar Perfil** o bien pulsar **Ctrl+E...**

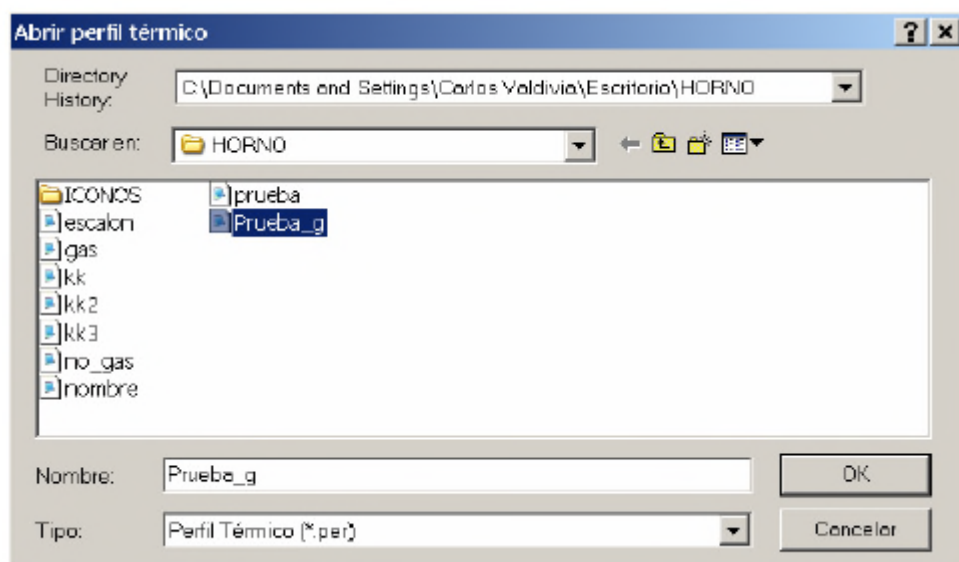




Figura 36: Abrir un perfil creado para modificarlo.





EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Para modificar el perfil, se puede:

Moverse por los diferentes segmentos usando las flechas  (el segmento activo es el de color azul).

Modificar en las cajas de texto la temperatura o tiempo del segmento activo. Para aceptar los nuevos datos hacer clic en el icono .

Insertar un nuevo segmento al final del perfil haciendo clic en el icono .

Borrar el segmento final haciendo clic en el icono .

Activar o desactivar el uso de gases y fijar el instante en que se producirá el cambio.

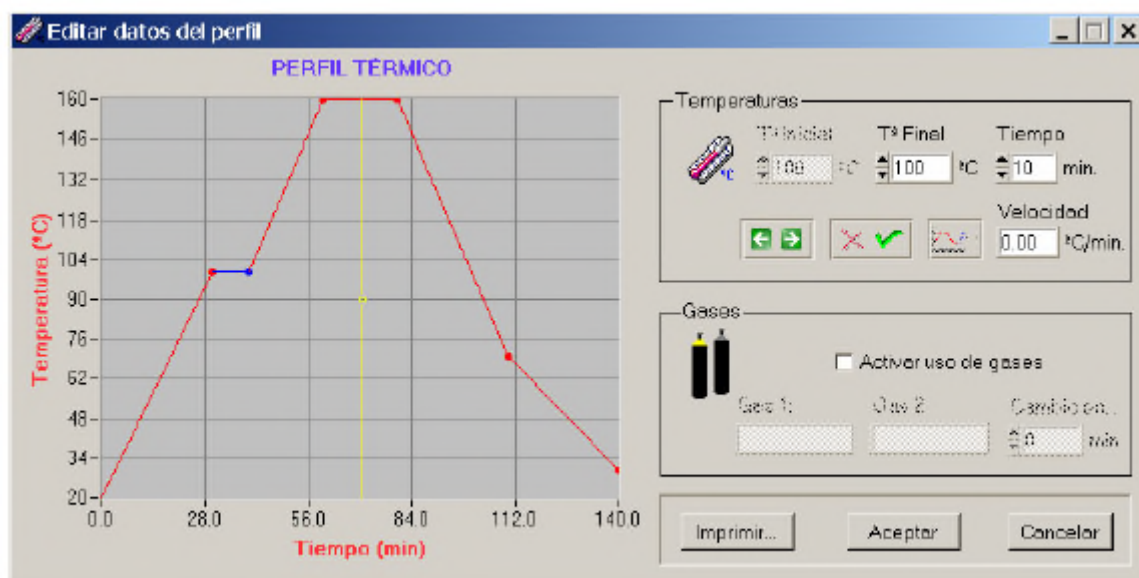
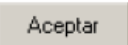


Figura 37: Pantalla de edición de un perfil ya creado.

Para finalizar se graba a disco el perfil modificado haciendo clic en  ...



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

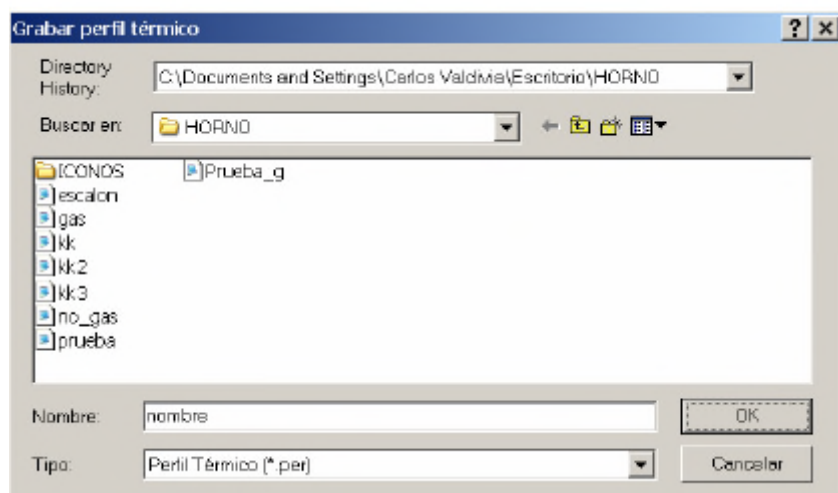


Figura 38: Salvar un perfil modificado.

3.4.2.4. Ejecución.

Para ejecutar un perfil ya creado, en la barra de menús hacer clic en **Archivo, Abrir Perfil**, o bien pulsar **Ctrl+A**, o bien hacer clic en de la barra de herramientas... Esto abre una ventana como la de la Figura 9 que permite seleccionar el horno en el que se desea realizar el perfil...

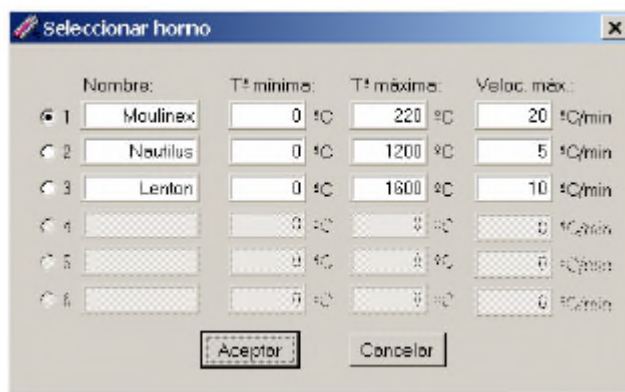


Figura 39: Selección de un horno.



Seleccionar el perfil a generar...

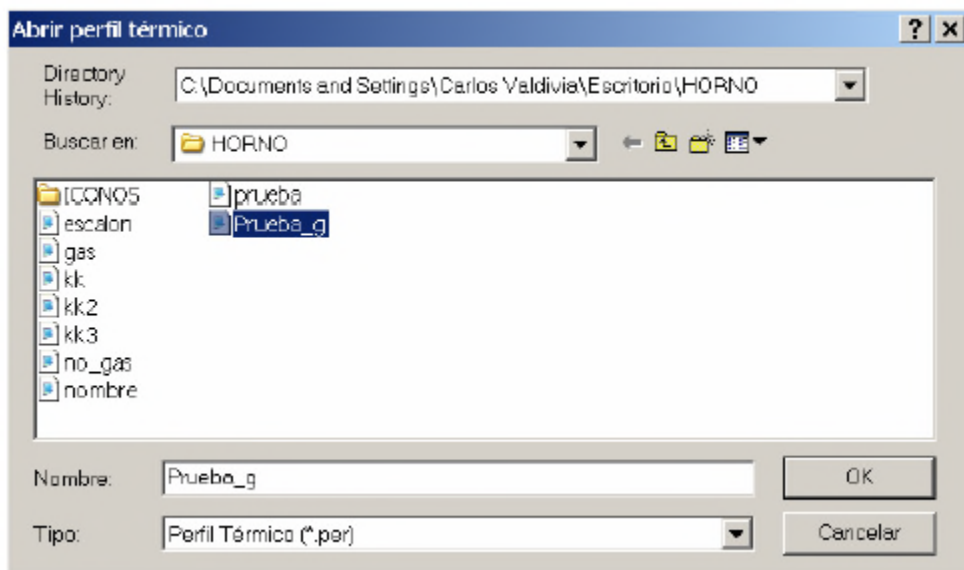


Figura 40: Selección de un perfil.

Seleccionar la fecha y la hora de inicio del perfil...

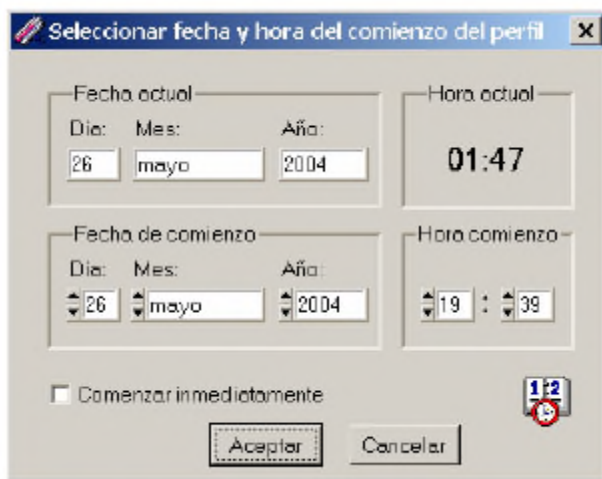


Figura 41: Fecha y hora de inicio de un perfil.



A partir de este momento si se ha seleccionado una Fecha/Hora de inicio distinta a la actual, el horno se pondrá en estado de espera hasta que llegue la Fecha/Hora de inicio. La línea de estado muestra **Espera**

Una vez alcanzada la Fecha/Hora de inicio, el horno, comenzará a elevar la temperatura hasta llegar a la temperatura de inicio de perfil. La línea de estado muestra **Calentando** ...

Alcanzada la temperatura de inicio del perfil, el ordenador empieza a seguir el perfil cargado enviando consignas al horno. El muestreo de datos de temperatura real en el horno también comienza en este instante. La línea de estado muestra el tiempo restante para la finalización del perfil **120 min**

Si se produce un error de comunicación entre el horno y el ordenador, el perfil se detiene y la información acerca del error aparece en la “caja de texto de comentarios”. La línea de estado muestra **Fallo** ...

Una vez finalizado el perfil sin fallos, la aplicación activa las opciones **Aceptar** y **Guardar datos**. Mediante la opción **Guardar datos** se salvan los datos generados a un fichero ASCII con extensión .txt. Con la opción **Aceptar**, el horno es liberado para poder ejecutar nuevamente otro perfil si se desea, mostrando en la línea de estado **Libre** El fichero ASCII generado contiene la siguiente información:

Nombre del perfil.

Usuario.

Fecha y hora de comienzo.

Duración del perfil.

Gases utilizados e instante del cambio.

Una tabla con la temperatura programada y real en cada instante.


El perfil activo puede detenerse manualmente en cualquier momento pulsando en

Detener

del recuadro de opciones.

La aplicación permite ejecutar hasta 6 perfiles simultáneamente aunque, únicamente se puede visualizar el gráfico y los datos de un horno a la vez. Si hay varios perfiles ejecutándose simultáneamente, se puede cambiar entre cada uno de ellos con los **botones de selección**. Si se pulsa sobre un **botón de selección**, el gráfico y los datos cambiarán y aparecerán los del horno seleccionado.

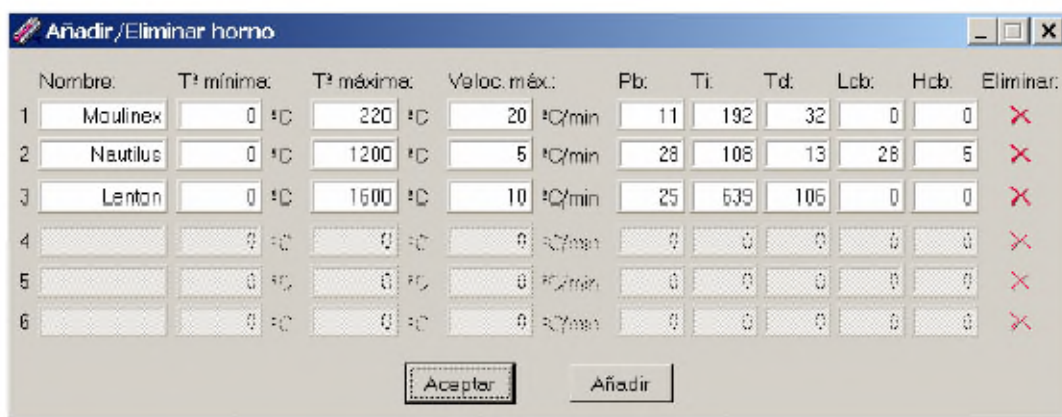


Para imprimir el perfil actual, en la barra de menús hacer clic en **Archivo, Imprimir gráfico**, o bien pulsar **Ctrl+P** o bien hacer clic en  de la barra de herramientas.

3.4.3. Hornos.

3.4.3.1. Añadir/Eliminar:

Para Añadir/Eliminar un horno, en la barra de menús hacer clic en **Horno, Añadir/Eliminar...**










	Nombre:	Tª mínima:	Tª máxima:	Veloc. máx.:	Pb:	Ti:	Td:	Lcb:	Hcb:	Eliminar:
1	Moulinex	0 °C	220 °C	20 °C/min	11	192	32	0	0	
2	Nautilus	0 °C	1200 °C	5 °C/min	28	108	13	28	5	
3	Lenton	0 °C	1600 °C	10 °C/min	25	639	106	0	0	
4		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	
5		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	
6		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	

Figura 42: Pantalla de Añadir/Eliminar un horno.

Para eliminar un horno se pulsa sobre el icono  ...

Para añadir un horno nuevo se pulsa el botón **Añadir...**

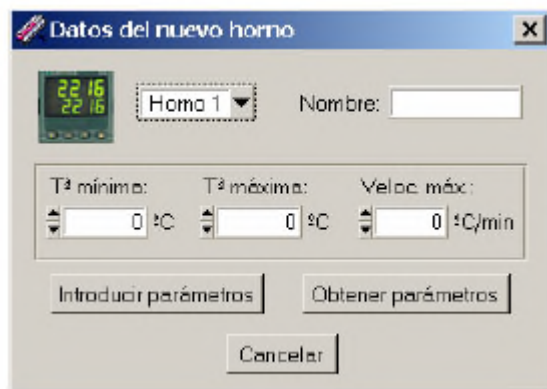


Figura 43: Añadir un horno.

Se selecciona un número de horno libre (debe coincidir con el configurado en el controlador) y se rellenan las cajas de texto con los nuevos datos:

Nombre: Nombre que identifica al horno y que aparecerá en el botón de selección.

Tª mínima: Configura la temperatura de mantenimiento del horno. Algunas resistencias sinterizadas se deterioran (oxidan) si bajan de cierta temperatura.

Tª máxima: Configura la temperatura máxima que puede alcanzar el horno.

Veloc. Máx.: Configura la velocidad máxima de calentamiento en grados/min. recomendada por el fabricante.

Una vez introducidos los nuevos datos se deben configurar los parámetros de control. Estos parámetros se pueden introducir de forma manual u obtener de forma automática. Mediante el botón **Introducir parámetros** se abre la ventana de la Figura 14 que permite introducir manualmente los parámetros de control...

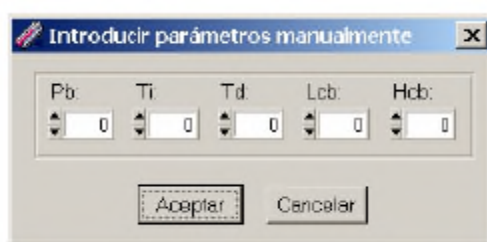


Figura 44: Configuración manual.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

... o de forma automática mediante el botón **Obtener parámetros**. Seleccionando esta última opción, el controlador del horno generará 1 o más “escalones” de temperatura (el proceso puede durar desde unos minutos a varias horas) y después -basándose en la respuesta del horno- calculará los parámetros óptimos para el funcionamiento del mismo, enviando posteriormente dichos parámetros a la aplicación.


3.4.3.2. Editar.



Para modificar los parámetros de un horno ya configurado, en la barra de menús hacer clic en **Horno, Editar...**

	Nombre:	T³ mínima:	T³ máxima:	Veloc. máx.:	Pb:	Ti:	Td:	Lcb:	Hcb:		
1	Moulinex	0 °C	220 °C	20 °C/min	11	192	32	0	0	Enviar	Recibir
2	Nautilus	0 °C	1200 °C	5 °C/min	20	108	13	28	5	Enviar	Recibir
3	Lenton	0 °C	1800 °C	10 °C/min	25	639	106	0	0	Enviar	Recibir
4		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	Enviar	Recibir
5		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	Enviar	Recibir
6		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	Enviar	Recibir

Aceptar Cancelar

Figura 45: Editar un horno.

Se rellenan las cajas de texto con los nuevos datos y se pulsa  , mostrando la aplicación un mensaje de confirmación...

Pulsando el botón  se envían los parámetros de control modificados al controlador del horno y, pulsando el botón  se obtienen los parámetros de control actuales del controlador del horno...



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

Al pulsar o , únicamente los parámetros de control son transmitidos. Para enviar los parámetros de control al horno se solicita una clave: SEC seguido del número de horno; por ejemplo, la clave para modificar los parámetros del horno 1 es SEC1.

3.4.4. Parámetros de Control.

Para que un controlador pueda estabilizar la temperatura en el interior de cualquier horno, éste tiene que “conocer” el comportamiento del horno, el cual, dependerá de muchos factores: el tipo de horno, la potencia de las resistencias, el aislamiento, la inercia térmica, etc. Todos estos parámetros físicos del horno pueden simplificarse matemáticamente a 5 variables, que son las que se pueden ver en la ventana de edición de hornos.

La modificación manual y posterior envío de parámetros hacia un horno únicamente debe realizarla personal especializado...

...ya que puede producir efectos indeseados e incluso peligrosos para la integridad del horno: fuertes oscilaciones de temperatura, imposibilidad de estabilizar la temperatura, no alcanzar nunca la temperatura, etc.

REFERENCIAS.

1. PFC Carlos Valdivia Miranda. “Aplicación para el control de Hornos Industriales”. PFC realizado para el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid.

RESULTADOS Y DISCUSION



4. RESULTADOS Y DISCUSION.

En este apartado se van a presentar y discutir los resultados obtenidos en los ensayos llevados a cabo. Para realizar el estudio se tuvieron en cuenta dos variables, el % en peso de TiO_2 en el nanocompuesto y la temperatura.

4.1. ASIGNACIÓN DE BANDAS.

En la figura 46, se muestran los espectros FTIR obtenidos a distintas temperaturas de la muestra de EVA con un 0% de nanopartículas de dióxido de titanio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Es importante tener en cuenta que los espectros mostrados fueron corregidos tras la aplicación de una línea base.

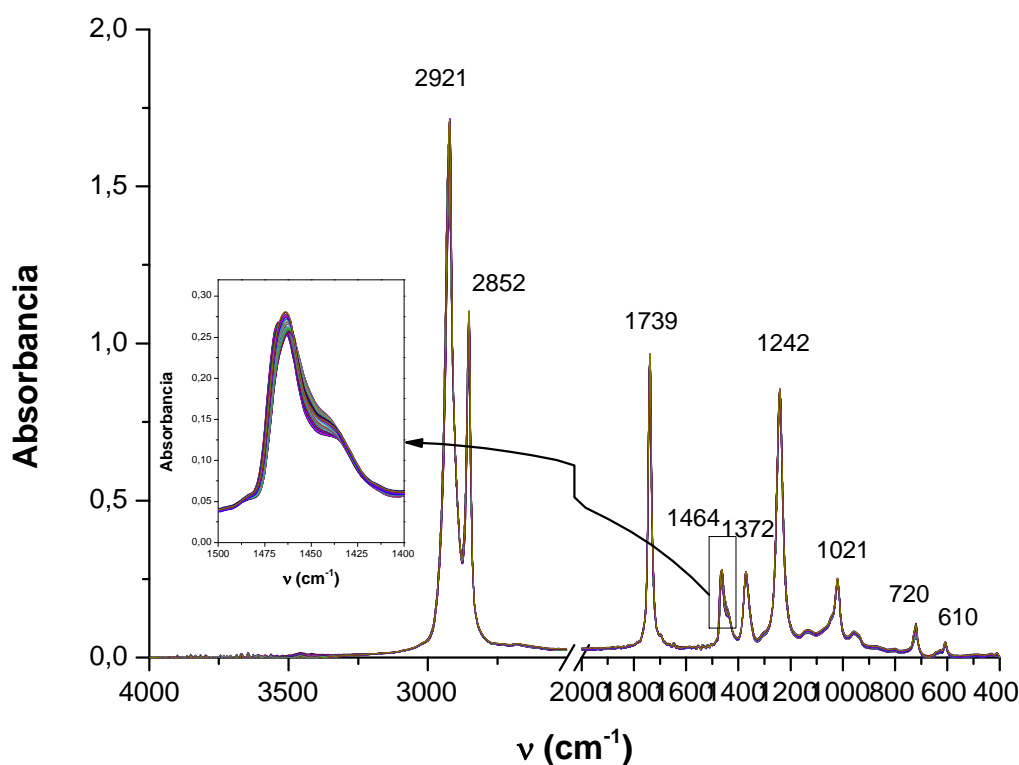


Figura 46: Espectros del EVA con un 0% de nanopartículas de dióxido de titanio a lo largo de todo el infrarrojo medio.



Basado en el espectro infrarrojo del EVA (Figura 46) para un 0% de nanopartículas de dióxido de titanio se puede ver claramente las bandas características que se pueden asignar al vinilacetato, VA (1740 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 610 cm^{-1}) así como las bandas que se pueden asignar al comonomero etileno (2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 720 cm^{-1}). En particular, en la Tabla 5 se muestran las asignaciones realizadas a las bandas observadas en los espectros del EVA.

Número de onda (cm^{-1})	Deformación
610	Balanceo $\text{C}=\text{O}$
720	Balanceo CH_2
1021	Estiramiento simétrico $\text{C-O}-\text{C}=\text{O}$
1242	Estiramiento asimétrico $\text{C-O}-\text{C}=\text{O}$
1464	Balanceo y flexión CH_2
1740	Estiramiento $\text{C}=\text{O}$
2850	Estiramiento simétrico CH_2
2920	Estiramiento asimétrico CH_2

Tabla 5: Asignación de bandas observadas en los espectros de EVA.

4.2. EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE OXIDO DE TITANIO Y DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA Y DINÁMICA MOLECULAR DEL EVA.

Para realizar estos estudios se eligieron algunas de las bandas asociadas a movimientos de grupos que podrían estar influidos por cambios conformacionales de las macromoléculas de EVA. Una de estas bandas centrada a unos 720 cm^{-1} corresponde a la vibración asociada al balanceo del grupo etileno CH_2 .

En la figura 47 para los distintos materiales bajo estudio se representa la absorbancia normalizada de la banda centrada a 720 cm^{-1} en función de la temperatura. El intervalo de temperaturas estudiado fue desde temperatura ambiente, 25°C , en la que el EVA se encuentra



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

en estado sólido semicristalino, hasta los 100°C para los que se puede asegurar que el EVA se encuentra completamente fundido.

Se puede observar en general que, independientemente del material, la absorbancia disminuye al aumentar la temperatura. Este resultado suele ir asociado a una disminución de la densidad del material a medida que la temperatura es mayor. En realidad lo que ocurre es que al expandirse el material el número de especies absorbentes en el volumen por el cual pasa la radiación infrarroja, a lo largo del paso óptico, es menor. No obstante esta disminución no es continua sino que se observan claras discontinuidades o cambios de pendiente, en general en torno a 30°C y a 70°C . En un reciente estudio de materiales nanocompuestos de EVA+ TiO_2 realizado por el Grupo de Materiales Compuestos Poliméricos e Interfases de la UC3M [PFM Estela Prieto Muñoz "Materiales nanocompuestos basados en Poli (Etileno-Co-Vinilacetato), EVA, relleno con nanopartículas de TiO_2 con propiedades antimicrobianas] se observaron por calorimetría diferencia del barrido, DSC, las siguientes características asociadas a transiciones térmicas del EVA: i) un pico endotérmico a unos 30°C que se desplaza a mayores temperaturas a medida que el contenido en nanopartículas aumenta de 0% a 10% en peso; ii) una transición endotérmica ancha entre 45°C y 70°C con una entalpía asociada pequeña pues la variación de capacidad calorífica es pequeña, atribuida a un desequilibrio térmico, y iii) un pico endotérmico ancho e intenso centrado en torno a 74°C que sufre un ligero desplazamiento a temperaturas menores a medida que aumenta el contenido de nanopartículas, al menos hasta un 10% en peso. La transición observada en torno 30°C se puede asignar a la transición vítrea, T_g , de los bloques de poli vinil acetato. Otra de las transiciones se encuentra en torno a 70°C y se puede asignar a la temperatura de fusión (T_m) de los bloques de polietileno.

Según lo anterior, a la vista de los resultados se podría decir que el primer cambio de pendiente observado se podría asignar a la transición vítrea del EVA mientras que el segundo cambio de pendiente se podría asignar al proceso de fusión de los bloques de polietileno.

Se observa que no hay cambios notables en la temperatura de transición vítrea (T_g) del EVA al añadirle las nanopartículas de TiO_2 , esto quiere decir que las nanopartículas no afectan significativamente al movimiento de las cadenas de EVA.

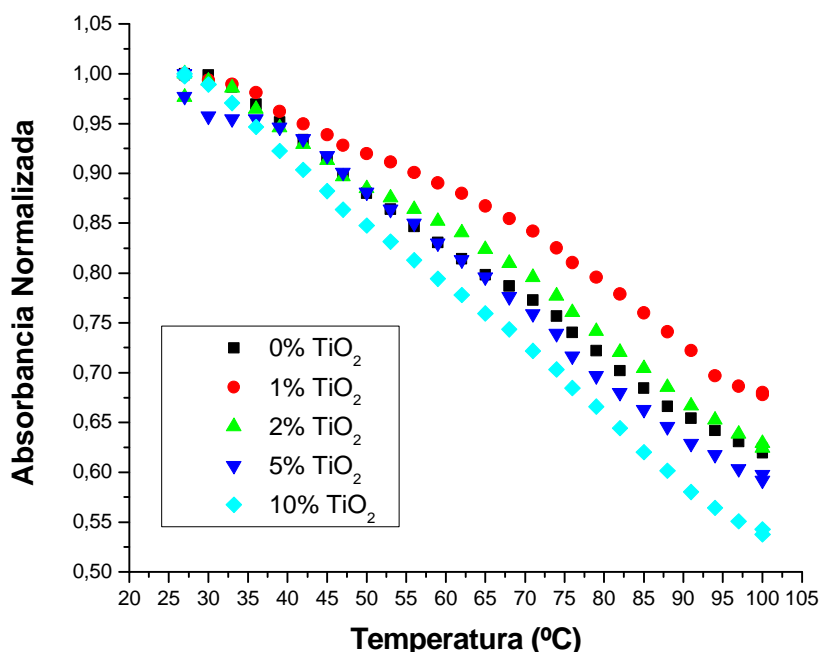


Figura 47: Representación de la absorbancia normalizada de la banda 720 (Balanceo CH_2) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para los distintos materiales nanocompuestos preparados.

En la figura 48 se representa para los distintos materiales bajo estudio la absorbancia normalizada de la banda centrada a 1021 cm^{-1} en función de la temperatura. El intervalo de temperaturas estudiado fue desde temperatura ambiente, 25°C , en la que el EVA se encuentra en estado sólido semicristalino, hasta los 100°C para los que se puede asegurar que el EVA se encuentra completamente fundido, al igual que en la figura 47.

En esta figura se observa como la absorbancia disminuye con el aumento de temperatura, esto es debido a lo comentado anteriormente, la densidad disminuye con el calentamiento y hay menos número de especies absorbentes en el compuesto.

Si nos fijamos en el contenido en peso de nanopartículas observamos que cuanto mayor es este la absorbancia es menor, luego la inclusión de nanopartículas provoca una menor absorbancia en el compuesto.

En cuanto a las transiciones térmicas podemos ver en la miniatura junto a la figura 48 como la T_g (transición vítrea) se desplaza ligeramente a valores mayores con un mayor peso en nanopartículas de TiO_2 mientras los cambios de la temperatura de fusión T_m son poco apreciables.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

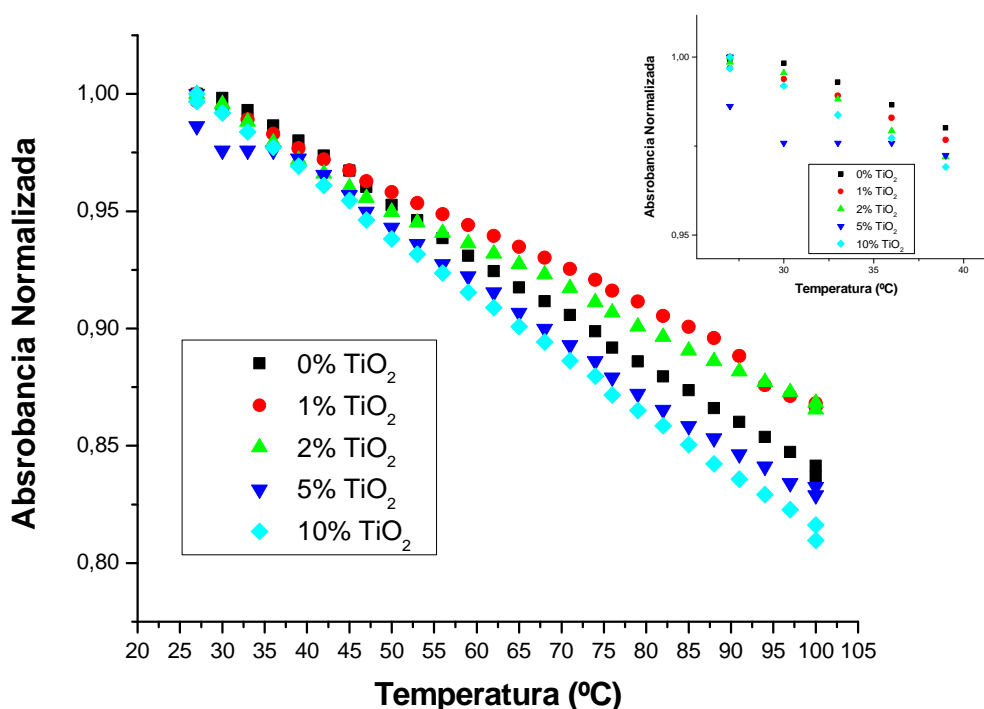


Figura 48: Representación de la absorbancia normalizada de la banda a 1021 cm^{-1} (Estiramiento simétrico C-O- C=O) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de TiO_2

En la figura 49 se representa para los distintos materiales bajo estudio la absorbancia normalizada de la banda centrada a 1464 cm^{-1} en función de la temperatura. El intervalo de temperaturas estudiado fue desde temperatura ambiente, 25°C , en la que el EVA se encuentra en estado sólido semicristalino, hasta los 100°C para los que se puede asegurar que el EVA se encuentra completamente fundido.

Para esta banda situada a 1464 cm^{-1} se produce una pérdida de absorbancia con el incremento de la temperatura, la pérdida de absorbancia es menor que para las bandas anteriores, no se observa una disminución importante de la misma.

En cuanto al contenido en peso de nanopartículas vemos claramente cómo influye, un mayor contenido de TiO_2 provoca una menor absorbancia.

De forma contraria a la figura anterior en la que los cambios de pendiente de la absorbancia normalizada eran difíciles de observar en este caso estos cambios son muy acentuados y se puede ver claramente los puntos de T_g y T_m . La T_g se desplaza a temperaturas mayores con el incremento de nanopartículas como se representa en la figura adjunta a la figura 49 donde se ve representada la T_g para el 1% en peso de TiO_2 y 5% en peso de TiO_2 . Para la T_m se observa como un incremento de nanopartículas produce descenso en esta temperatura de fusión como se puede ver en la figura adjunta a la figura 49.



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

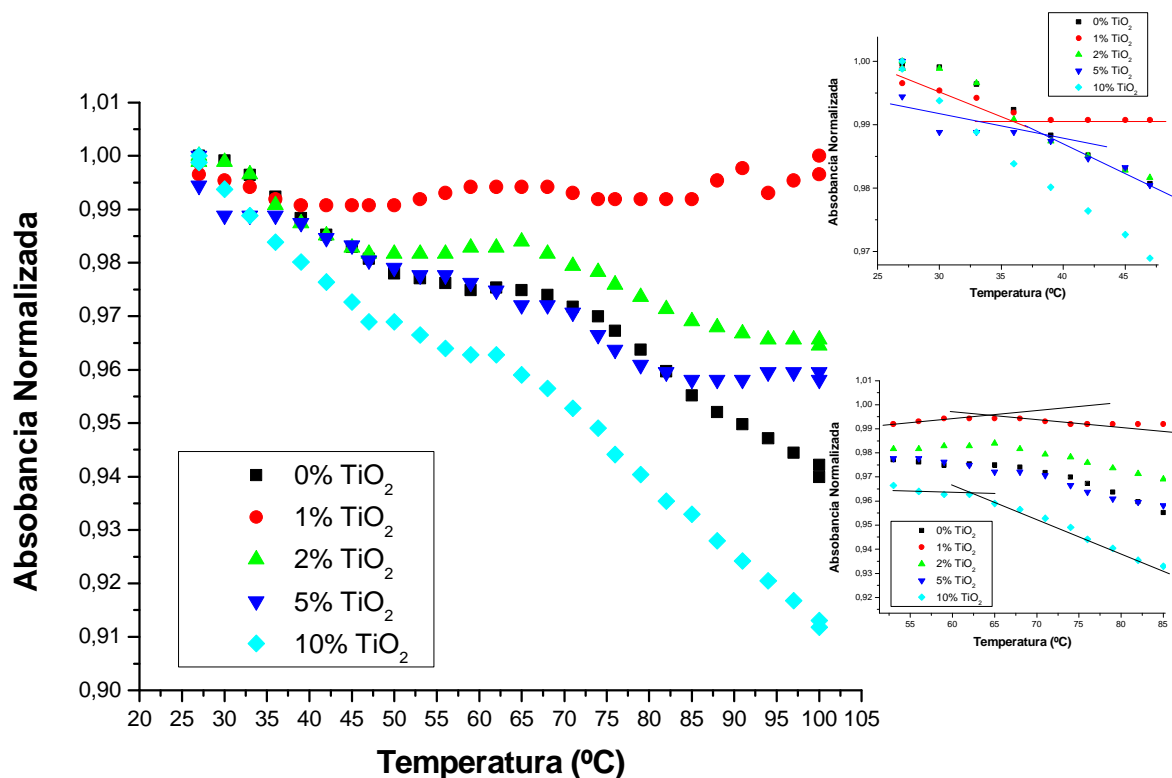


Figura 49: Representación de la absorbancia normalizada de la banda a 1464 cm^{-1} (Balanceo y flexión CH_2) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de TiO_2

A continuación vamos a representar los ratios de absorbancia de las bandas elegidas a estudio en este trabajo. Con la representación de los ratios de absorbancia buscamos observar que le pasa al polímero con el aumento de temperatura, localizar las transiciones térmicas en los materiales y la influencia que tiene la inclusión de las nanopartículas.

En la figura 50 se representa el ratio de las absorbancias de las bandas 1740 cm^{-1} y 720 cm^{-1} pertenecientes al Estiramiento ($\text{C}=\text{O}$) y Balanceo (CH_2) respectivamente. El intervalo de temperaturas estudiado fue desde temperatura ambiente, 25°C hasta los 100°C .

El ratio de absorbancias para las bandas 1740 cm^{-1} y 720 cm^{-1} es creciente.

Se pueden observar dos cambios de pendientes diferenciados, uno en la T_g (temperatura transición vítrea) en torno a 30°C y otro en torno a los 70°C asociado a la T_m (temperatura de fusión). No se observan desplazamientos significativos en estas temperaturas con los distintos porcentajes en peso de nanopartículas.

En cuanto a la influencia de nanopartículas de TiO_2 observamos que cuanto mayor es el número de estas últimas provoca una menor absorbancia pero con el incremento de



temperatura esta diferencia de absorbancia cada vez es menor hasta igualarse prácticamente a los 100°C .

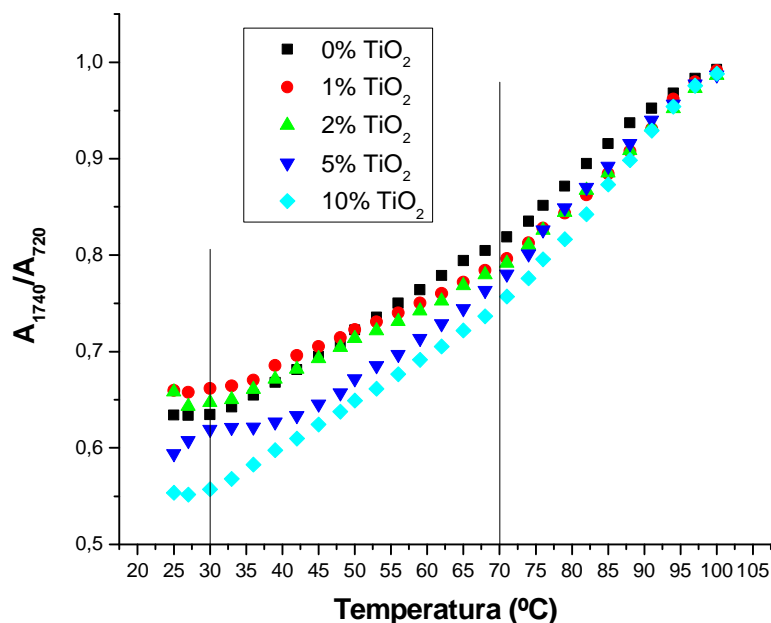


Figura 50: Representación de la relación de absorbancias de las bandas 1740 y 720 en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$) y % de TiO_2

En la figura 51 se representa el ratio de las absorbancias de las bandas 1740 cm^{-1} y 1021 cm^{-1} pertenecientes al Estiramiento ($\text{C}=\text{O}$) y Estiramiento simétrico $\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ respectivamente. El intervalo de temperaturas estudiado fue desde temperatura ambiente, 25°C hasta los 100°C .

El ratio de absorbancias para las bandas 1740 cm^{-1} y 1021 cm^{-1} es creciente.

Se pueden observar claramente los cambios de pendiente indicativos de la T_g (temperatura transición vitrea) en torno a 30°C y otro en torno a los 70°C asociado a la T_m (temperatura de fusión).

En cuanto a la influencia de nanopartículas de TiO_2 no sigue una tendencia clara, ya que para un 10% es mayor la absorbancia que para 2% y 1% en peso pero sin embargo para el 5%



EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DEL POLI (ETILENO-CO-VINILACETATO) BAJO EL EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTICULAS DE TiO_2 Y LA TEMPERATURA

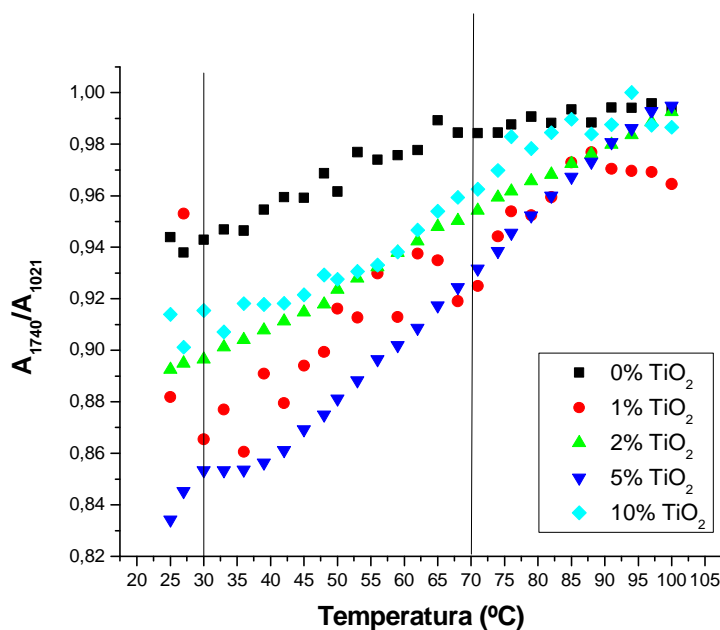


Figura 51: Representación de la relación de absorbancias de las bandas 1740 y 1021 en función de la temperatura (°C) y % de TiO_2

En la figura 52 se representa el ratio de las absorbancias de las bandas 1021 cm^{-1} y 720 cm^{-1} pertenecientes al Estiramiento simétrico C-O- C=O y Balanceo (CH_2) respectivamente. El intervalo de temperaturas estudiado fue desde temperatura ambiente, 25°C hasta los 100°C .

Se observa claramente el cambio de pendiente en la T_g y T_m , especialmente en la T_m donde la pendiente aumenta claramente.

El ratio crece con el aumento de temperatura, se produce un mayor crecimiento cuanto mayor % en peso de nanopartículas, esto provoca que desde los 25°C donde hay diferencias de absorbancias en función del % de nanopartículas pasamos a tener prácticamente las mismas absorbancias a 100°C .

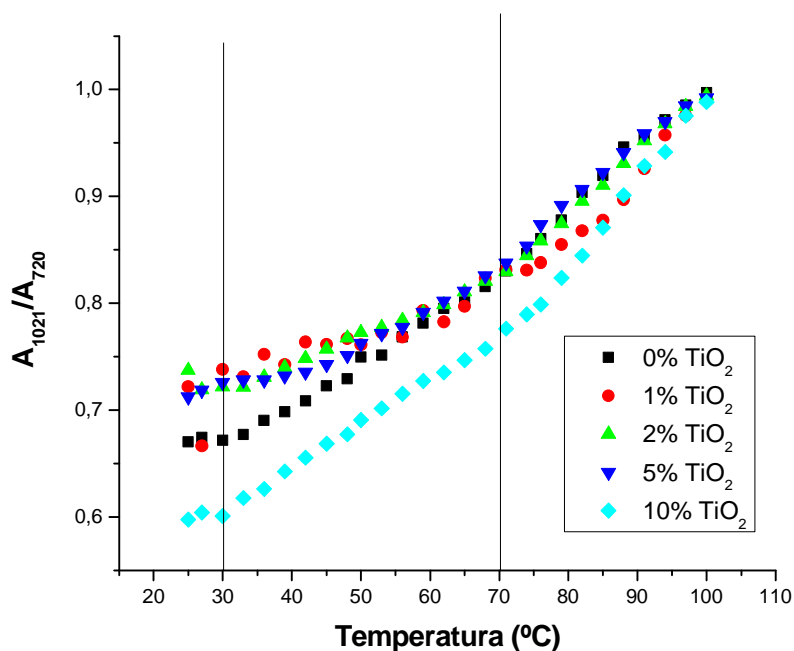


Figura 52: Representación de la relación de absorbancias de las bandas 1021 y 720 en función de la temperatura (°C) y % de TiO_2

A continuación se representan la N_u promedio para las bandas situadas a 720cm^{-1} , 1021 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} y 1740 cm^{-1} , no muestran cambios significativos por lo que llegamos a la conclusión de que este parámetro no es muy sensible para realizar estudios de dinámica molecular en estos materiales. Se ven cambios de pendiente en T_g y T_m pero no tan claros como nos indicaban las absorbancias y sus ratios.

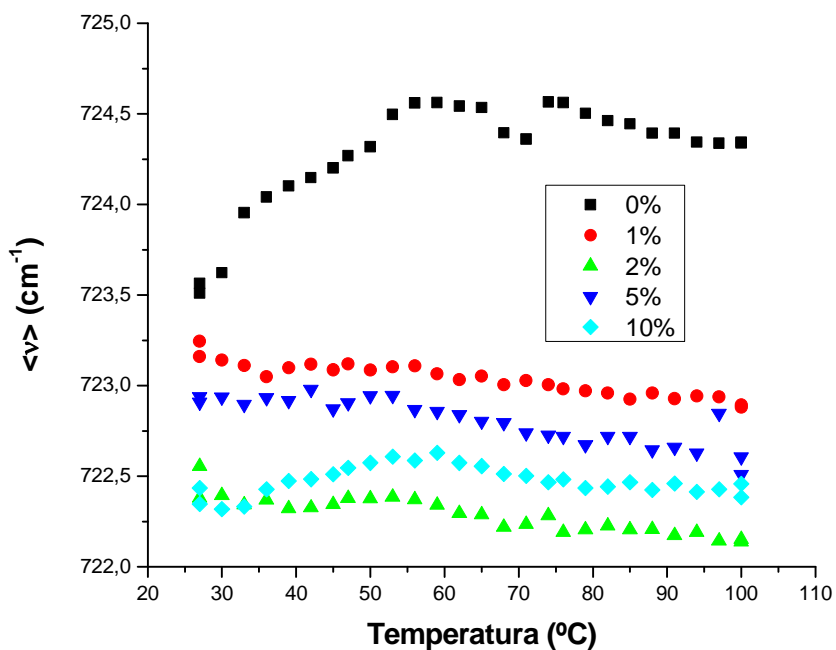


Figura 53: Representación de N_u promedio para la banda 720 cm^{-1} en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de TiO_2

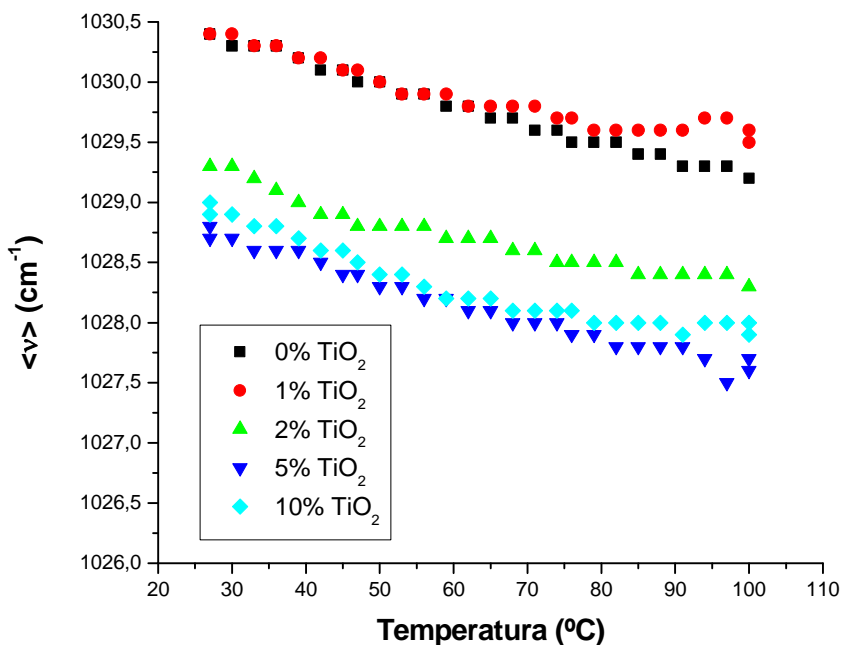


Figura 54: Representación de N_u promedio para la banda 1021 cm^{-1} en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de TiO_2

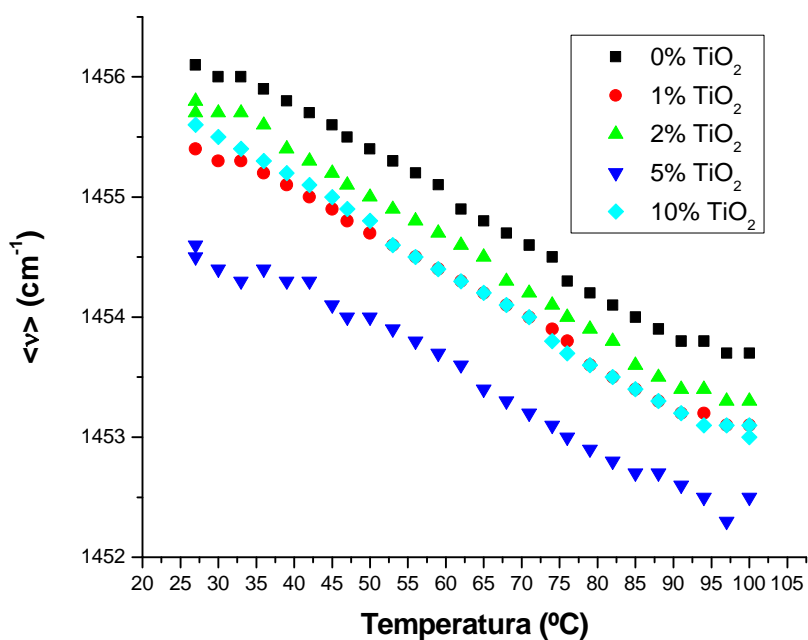


Figura 55: Representación de N_u promedio para la banda 1464 cm^{-1} en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de TiO_2

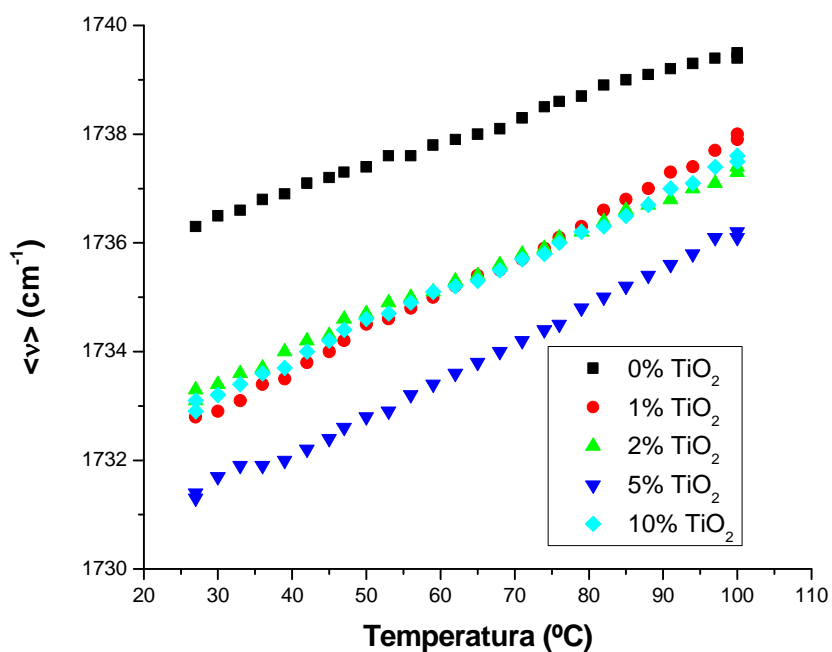


Figura 56: Representación de N_u promedio para la banda 1740 cm^{-1} en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y % de TiO_2



REFERENCIAS.

1. PFM Estela Prieto Muñoz. "Materiales nanocompuestos basados en Poli (Etileno-Co-Vinilacetato), EVA, relleno con nanopartículas de TiO_2 con propiedades antimicrobianas.

4.3. CONCLUSIONES.

- En nuestro estudio se ha realizado un análisis exhaustivo de espectros infrarrojos de las muestras de materiales compuestos formados por EVA y nanopartículas de dióxido de titanio con diferentes porcentajes en peso (0%, 1%, 2%, 5% y 10%). Para ello se ha analizado el efecto de la temperatura, la presencia de nanopartículas y la cantidad de éstas, en las bandas de absorción infrarroja del EVA en el infrarrojo medio, de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .
- La transición observada en torno 30°C se puede asignar a la transición vítrea, T_g , de los bloques de poli vinil acetato. Otra de las transiciones se encuentra en torno a 70°C y se puede asignar a la temperatura de fusión (T_m) de los bloques de polietileno.
- En el rango de temperaturas del estudio desde los 25°C hasta los 100°C la absorbancia siempre disminuye, hecho que se produce porque al expandirse el material con el calentamiento del mismo el número de especies absorbentes en el volumen por el cual pasa la radiación infrarroja, a lo largo del paso óptico, es menor.
- La temperatura de transición vítrea T_g se desplaza a temperaturas superiores con la inclusión de nanopartículas de TiO_2 pero no es un aumento significativa esto quiere decir que las nanopartículas no afectan significativamente al movimiento de las cadenas de EVA. La temperatura de fusión T_m actúa de forma contraria, el aumento de % en peso de nanopartículas provoca una pequeña disminución en esta temperatura pero tampoco es muy importante por lo que se puede decir que de igual forma las nanopartículas no afectan significativamente en el movimiento de las cadenas de EVA.
- La inclusión de nanopartículas de TiO_2 provoca una disminución de la absorbancia del compuesto, se ve claramente en todas las bandas como la absorbancia al 1% en peso de TiO_2 es mayor que al 10%.
- Los cambios en una banda u otra se observan mejor o peor en función del movimiento asociado a la vibración que es más o menos sensible a la dinámica molecular del polímero.
- El análisis de la dinámica molecular con el parámetro N_u promedio no es muy sensible para hacer estudios de dinámica molecular en estos materiales.